

TESE DE DOUTORAMENTO

DESARROLLO DE SISTEMA DE CURADO POR EFECTO JOULE EN
NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ TERMOESTABLE CON APLICACIONES EN
LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

SILVIA GÓMEZ BARREIRO



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

2016

TESE DE DOUTORAMENTO

DESARROLLO DE SISTEMA DE CURADO POR EFECTO JOULE EN
NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ TERMOESTABLE CON APLICACIONES EN
LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

SILVIA GÓMEZ BARREIRO

Directores:
RAMÓN ARTIAGA DÍAZ
JORGE JOSÉ LÓPEZ BECEIRO

DEPARTAMENTO DE ENXEÑERÍA INDUSTRIAL II



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

2016

Dr. Ramón Pedro Artiaga Díaz, profesor titular de universidad del área de conocimiento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica, del departamento de Ingeniería Industrial II, de la Universidad de A Coruña y Dr. Jorge José López Beceiro, , profesor del del área de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica, del departamento de Ingeniería Industrial II, de la Universidad de A Coruña.

CERTIFICAN:

Que Dña. Silvia Gómez Barreiro, Licenciada en Física, ha realizado bajo nuestra dirección el trabajo “DESARROLLO DE SISTEMA DE CURADO POR EFECTO JOULE EN NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ TERMOESTABLE CON APLICACIONES EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA”. Dicho trabajo reúne las condiciones necesarias de originalidad y rigor científico para ser defendido públicamente y optar al grado de doctor

Dr. Ramón Pedro Artiaga Díaz

Dr. Jorge José López Beceiro

En A Coruña, 26 de agosto de 2016

A Carlos

Agradecimientos

A mis directores de tesis Ramón Artiaga y Jorge López Beceiro por la confianza depositada y por su apoyo en todo momento.

A todos los compañeros del grupo de investigación Propiedades Térmicas y Reológicas de Materiales (PROTERM) por la ayuda prestada en todo momento.

A mi familia, por estar siempre ahí

A Diego e Irene, por su amor incondicional y su alegría y energía eternas. Por enseñarme que siempre se puede un poquito más.

A Carlos, porque sin ti, esta tesis no tendría sentido

RESUMEN

En la actualidad, el curado de cualquier material termoestable se lleva a cabo utilizando una fuente de calor que normalmente es un horno de grandes dimensiones, con el consiguiente enorme gasto energético

La idea principal del presente trabajo es la consecución del curado de un termoestable mediante corriente eléctrica por efecto Joule, que reduciría en una gran proporción este enorme gasto.

Para conseguir que el termoestable pase de tener conductividades eléctricas más altas, se ha introducido en el material bicomponente una concentración del 3 % de nanotubos de carbono. El seguimiento del curado por efecto Joule se ha realizado mediante reología. Para ello, se ha utilizado la geometría de platos paralelos en los que a cada plato inferior y superior, ahora considerados los bornes, son soldados a los terminales positivo y negativo de la salida de una fuente de alimentación en continua. La diferencia de potencial introducida entre dichos platos produce la corriente eléctrica, la cual produce el aumento de temperatura deseado.

Se utilizó la técnica de la termogravimetría para estudiar la influencia de la presencia de los nanotubos en la degradación del material.

La calorimetría diferencial de barrido nos permitió saber si el grado de curado alcanzado y la transición vítrea son adecuadas para la aplicación requerida.

Una vez conocido el comportamiento del material durante el curado por efecto Joule, llevado a cabo en el reómetro, se implementó el sistema a escala de laboratorio.

RESUMO

Na actualidade, o curado de calquer material termoestable faise utilizando una fonte de calor que na maioría dos casos é un forno de grandes dimensións, o cal leva asociado un enorme gasto enerxético.

O obxectivo principal deste traballo foi conquistar a reacción química dun polímero termoestable a través do Efecto Joule.

Debido o feito de que é preciso aumentala conductividade eléctrica do material base, engadimos un 3 % en peso de nanotubos de carbono. A monitorización da reacción química que se produce polo calor xenerado polo efecto Joule foi feita mediante a técnica da Reoloxía. Foi feito un rediseño da geometría estándar de pratos paralelos na que en cada prato (superior e inferior), soldouse os termináis negativo e positivo da saída dunha fonte de alimentación de corrente continua. A diferenza de potencial xenerada entre ambos pratos produce una corrente eléctrica que a súa vez produce calor por efecto Joule o atravesar a mostra.

Utilizouse a técnica da termogravimetría para investigala influencia da presenza dos nanotubos na degradación por temperatura do material.

A Calorimetría Diferencial de Barrido permitiunos saber si o grado de avance da reacción obtido e a Transición Vítreas do material son adecuadas para a aplicación fixada.

Unha vez que o comportamento do material durante o proceso de curado por efecto Joule é coñecido mediante reoloxía, implementouse o sistema a escala de laboratorio.

ABSTRACT

Nowdays, the curing of any thermoset material is performed using a heat source, that generally is a huge furnace. This furnace typically needs a lot of energy.

The main target of the present work is the achievement of the curing of a thermoset material using the Joule effect. This will reduce the amount of energy needed to achieve the curing process.

In order to decrease the resistivity of the material, multiwall Carbon Nanotubes have been introduced in the material at a concentration of 3 % over the percolation threshold. The curing of the composite that is driven by the heat produced by the Joule effect has been followed by rheology. In order to do that, we have used aluminium parallel plate geometries where each plate is soldered to the positive and negative terminals of a DC source. The voltage difference between both plates produces the electrical current that gives the commanded increase in temperature.

The thermogravimetric technique was used to characterize the impact of the Carbon nanotubes on the degradation of the composite.

The calorimetric technique allowed us to be sure that the conversion percent reached and the glass transition of material is suitable for the required application.

Once the material's behavior during the curing process is known, a prototype was built.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción y objetivos	3
1.1 Introducción	3
1.2 Objetivos	4
1.3 Bibliografía del capítulo	6
 Capítulo 2. Materiales	 7
2.1 Polímeros.	
2.1.1 Resinas epoxi	9
2.1.2 Endurecedores	10
2.1.3 Proceso de curado	16
2.1.4 Gelificación. Vitrificación	17
2.1.5 Diagrama TTT	20
2.2 Nanotubos de carbono.	
2.2.1 Generalidades	25
2.2.2 Síntesis	28
2.2.3 Morfología y tipos	33
2.2.4 Propiedades	35
2.2.1.1. Reactividad química	35
2.2.1.2. Propiedades mecánicas	35
2.2.1.3. Propiedades térmicas	36
2.2.1.4. Propiedades eléctricas	36
2.2.1.4. Propiedades ópticas	37
2.3 Materiales compuestos. Generalidades	
2.3.1 Generalidades	38
2.3.2 Nanocompuestos de matriz polimérica	45
2.4. Materiales utilizados	
2.5. Bibliografía del capítulo	47
 Capítulo 3. Técnicas experimentales	 57
3.1. Análisis Dieléctrico	
3.1.1. Introducción teórica	57
3.1.2 Modelo de Debye	63
3.1.3. Correcciones empíricas al Modelo de Debye	68
3.1.4. Factores que influyen en el modelo de Debye y en sus correcciones empíricas	71
3.1.5. Ecuaciones generales utilizadas en el análisis dieléctrico	72
3.2. Análisis Reológico	
3.2.1. Introducción teórica	73
3.2.2 Viscoelasticidad	75
3.2.3. Tipos de ensayos reológicos	77
3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	81
3.4. Bibliografía del capítulo	83
 Capítulo 4. Equipo experimental	 87
4.1. Calorímetro Diferencial de Flujo	87
4.1.1. Descripción del equipo	87
4.1.2. Calibrado	89

4.1.3. Procedimiento experimental	90
4.2. Equipo reológico	92
4.2.1. Descripción del equipo	92
4.2.2. Calibrado	94
4.2.3. Procedimiento experimental	95
4.2.4. Accesorio Dieléctrico	97
4.2.4.1. Calibrado del accesorio dieléctrico	99
4.3. Termogravimetría	99
4.3.1. Descripción del equipo	99
4.3.2. Calibrado	102
4.3.3. Procedimiento experimental	103
4.4. Fuente y Controlador PID	104
4.5. Agitador	108
4.6. Cámara Térmica	109
4.3. Bibliografía del capítulo	110
Capítulo 5. Resultados experimentales	113
Capítulo 6. Conclusiones	157

Listado de abreviaturas

T_g : Temperatura de transición vítrea,

SWCNT: nanotubos de carbono de pared simple

MWCNT: nanotubos de carbono de pared múltiple

DWCNT: nanotubos de carbono de pared doble

CNT: nanotubos de carbono

CAPÍTULO 1

Capítulo 1.Introducción y objetivos

1.1 Introducción

Algunos polímeros orgánicos, comúnmente conocidos como plásticos, han contribuido, desde su aparición, al comienzo de una revolución tecnológica debido a su fácil uso en campos tan dispares como la industria eléctrica, la electrónica, el sector naval, en la construcción, etc.... Ésto hace que la época en la que vivimos, pródiga en descubrimientos y aplicaciones de nuevos materiales, se empiece a conocer como la era de los plásticos.

Aunque existe una amplia gama de polímeros en nuestros días, los sintéticos han superado en utilización a los naturales (celulosa, caucho natural, proteínas,...), haciendo que el 50 % de los productos orgánicos fabricados actualmente se destinen a la producción de polímeros sintéticos.

Las propiedades que poseen este tipo de materiales poseen, tales como su baja densidad, una resistencia química aceptable, constante dieléctrica baja, facilidad de transformación, aislamiento térmico y propiedades adhesivas, los han hecho altamente imprescindibles para nuestra sociedad.

Otro aspecto a destacar es el económico, tan importante a nivel industrial, en el que existen dos razones para su amplia difusión y utilización: por un lado, los reducidos costes de fabricación y, por otro, la desaparición progresiva de especies naturales de las que se obtenían los productos.

Entre los polímeros, se encuentra un grupo denominado termoestables. Estos polímeros se presentan en forma líquida normalmente en dos o más componentes los cuales reaccionan químicamente formando enlaces covalentes, lo que conlleva un cambio drástico en sus propiedades mecánicas aumentando décadas sus módulos. Esto conduce a una formación de un sólido muy estable tanto en temperatura como químicamente.

El curado de termoestables es un tema de investigación ampliamente estudiado en la literatura además de que, por supuesto, los polímeros termoestables son utilizados de forma intensiva en infinidad de aplicaciones industriales. La gran mayoría de curados se producen mediante el calentamiento normalmente por convección. Además de por calor Existen aplicaciones que utilizan luz ultravioleta para realizar dicho curado. Sin embargo, en este caso, debido al bajo índice de penetración de la luz UV, el curado se produce de forma superficial por lo que es útil en recubrimientos pero menos en piezas estructurales. Existen otros métodos como el curado por microondas que están recibiendo cada vez más atención. El curado por efecto Joule ha recibido muy poca atención. Algunos autores han utilizado las propias fibras conductoras presentes en algunas aplicaciones aeronáuticas para producir el calentamiento por efecto Joule [1]. Pero lógicamente, este procedimiento requiere de la presencia de dichas fibras. El calentamiento en este caso no es perfectamente homogéneo ya que la matriz cerca de las fibras tenderá un aumento de temperatura más rápido y a recibir un mayor flujo de calor.

Juan Pedro et al [2] han publicado y patentado la utilización de nanotubos de carbono a concentraciones bajas pero cerca de la percolación para producir la corriente eléctrica y el calentamiento por efecto Joule buscados. En dicho trabajo han utilizado la magnitud resistividad para seguir la reacción de curado. En el presente trabajo, siguiendo con la idea de la utilización de nanotubos, implementamos el sistema de producción de corriente eléctrica en un reómetro, lo que nos permitirá seguir las magnitudes viscoelásticas de la muestra durante el curado.

1.2 Objetivos.

La idea principal del presente trabajo es la consecución del curado de un termoestable mediante corriente eléctrica por efecto Joule.

Para conseguir que el termoestable pase de tener conductividades eléctricas más altas y por lo tanto resistividades más bajas, se ha introducido en el material bicomponente una concentración del 3 % de nanotubos de carbono por encima de la concentración de percolación. El seguimiento del curado por efecto Joule se ha realizado mediante reología. Para ello, se ha utilizado la geometría de platos paralelos en los que a cada plato inferior y superior, ahora considerados los bornes, son soldados a los terminales positivo y negativo de la salida de una fuente de

alimentación en continua. La diferencia de potencial introducida entre dichos platos produce la corriente eléctrica, la cual produce el aumento de temperatura deseado.

Se utilizará la técnica de la termogravimetría para estudiar la influencia de la presencia de los nanotubos en la degradación del material.

La calorimetría diferencial de barrido nos permitirá saber si el grado de curado alcanzado y la transición vítrea son adecuadas para la aplicación requerida.

Una vez conocido el comportamiento del material durante el curado por efecto Joule, llevado a cabo en el reómetro, se intentará implementar el sistema a escala de laboratorio.

1.3. Bibliografía.

- [1] Sarles, Stephen A. , “Active Rigidization of Carbon Fiber Reinforced Composites via Internal Resistive Heating , PhD Thesis , Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia M.S. Mechanical Engineering (2006)

- [2] Bartolome´ Mas, Juan P. Fernández-Blázquez, Jonathan Duval, Humphrey Bunyan, Juan J. Vilatela, * “Thermoset curing through Joule heating of nanocarbons for composite manufacture, repair and soldering” CARBON 63 (2013) 523 – 529

CAPÍTULO 2

Capítulo 2. Polímeros

2.1. Polímeros

2.1.1. Polímeros. Generalidades

Existen muchas definiciones del concepto de polímero. Muchas veces se tiende a identificar polímero con plástico. Es un error bastante común, pero se está incurriendo en identificar un tipo de polímero con toda la familia.

Una definición bastante precisa de lo que es un polímero fue dada por Metanomski [1] en 1993:

“Sustancia compuesta por moléculas caracterizadas por la repetición múltiple de una o más especies de átomos o grupos de átomos (unidad repetitiva constitucional) unidas entre sí en cantidades suficientes para proporcionar un conjunto de propiedades que no varían marcadamente al añadirle o quitarle una o varias de las unidades repetitivas constitucionales”.

A esta unidad repetitiva se le da el nombre de monómero. La unión debida a enlaces químicos entre estos monómeros para formar polímeros es lo que se conoce como polimerización. Los enlaces pueden ser:

- Primarios. En ellos intervienen fuerzas covalentes que presentan una adhesión entre monómeros muy fuerte.
- Secundarios. Son debidos a interacciones más débiles (Van Der Waals, dipolo-dipolo, atracción de masas, etc)

Los polímeros pueden presentar distintas configuraciones dependiendo de las interacciones químicas entre los monómeros que lo forman. Así se dice que existen polímeros lineales [2], ramificados de cadena corta y de cadena larga, en forma de escalera, de estrella, de red, etc.

A su vez estas interacciones químicas determinan sus propiedades macromoleculares según las cuales los polímeros se pueden clasificar en tres grandes grupos [3]:

- Termoplásticos. Deben su nombre a la capacidad que tienen de ablandarse y plastificarse. Cuando son calentados, las moléculas grandes se convierten en otras mayores hasta alcanzar la solidificación. Su estructura suele ser lineal, con o sin ramificaciones y sus moléculas quedan entrelazadas, pero sin reticular, por medio de enlaces covalentes.
- Elastómeros. Se caracterizan por admitir elevadas deformaciones que pueden llevarlos hasta 2 ó 3 veces su longitud original que recuperan cuando cesa el esfuerzo. Son también, fundamentalmente, polímeros de red.
- Termoestables. Son aquellos que por efecto de un agente inductor, como el calor o agentes químicos, sufren una serie de reacciones químicas que conducen a una reticulación alta, dando así lugar a un producto generalmente infusible o insoluble.

Dentro de los polímeros termoestables se encuentran las resinas de poliéster y las resinas epoxi [4]. Estos materiales son duros y rígidos incluso a altas temperaturas. Esta característica se debe a la existencia de reticulación entre las cadenas moleculares originadas durante el proceso de curado, que se ven favorecidas con el aumento de temperatura, formando una red espacial e impidiendo la movilidad de las unidades de repetición. En comparación con los termoplásticos tienen una mayor resistencia a la fluencia viscosa a temperatura elevada y una mayor estabilidad dimensional. Son más resistentes a la abrasión e impermeables.

2.1.2 Resinas Epoxi

Las resinas epoxi, o epoxídicas, son productos obtenidos de la química del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos. Por sí solos son solubles y fusibles y no poseen ninguna propiedad mecánica reseñable. Sin embargo, son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes [5] y con altísimas prestaciones mecánicas, de manera que se clasifican dentro de los polímeros termoestables.

En un sentido amplio, el término epoxi se aplica al grupo químico:

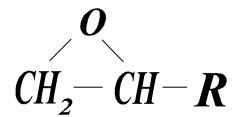


Figura 2.1 a) Grupo Epoxi o Anillo oxirano

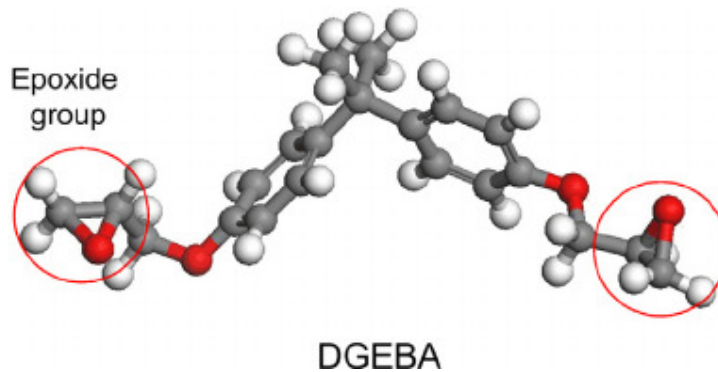


Figura 2.1. b) Grupo Epoxi o Anillo oxirano tridimensional [6]

También conocido como anillo oxirano, presente en el prepolímero en estado líquido o sólido. Las resinas epoxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula cuya apertura inicia la reacción de polimerización. Sin embargo, cuando el término se aplica a la resina ya curada, puede que no contengan estos grupos oxirano.

Alrededor del 80% de las resinas [4] que se utilizan en el mercado son derivados de la reacción del bisfenol A y la epiclorhidrina. La unión de estos compuestos da origen a una resina primaria, lineal, con grupos hidroxilo y epoxi que permiten una reticulación posterior mediante agentes químicos adecuados. Dependiendo de las proporciones de mezcla, los pesos moleculares de la resina final pueden ir desde pocos cientos hasta más de 50000 g mol⁻¹, variando las propiedades del producto final [7].

La estructura generalizada del tipo de resina epoxi de bisfenol A puede representarse por la fórmula estructural siguiente:

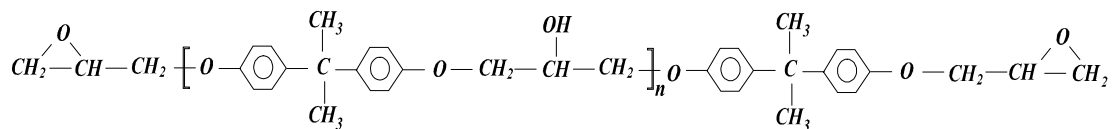


Figura 2.2.a) Fórmula estructural del Bisfenol A

donde n es el número de unidades estructurales.

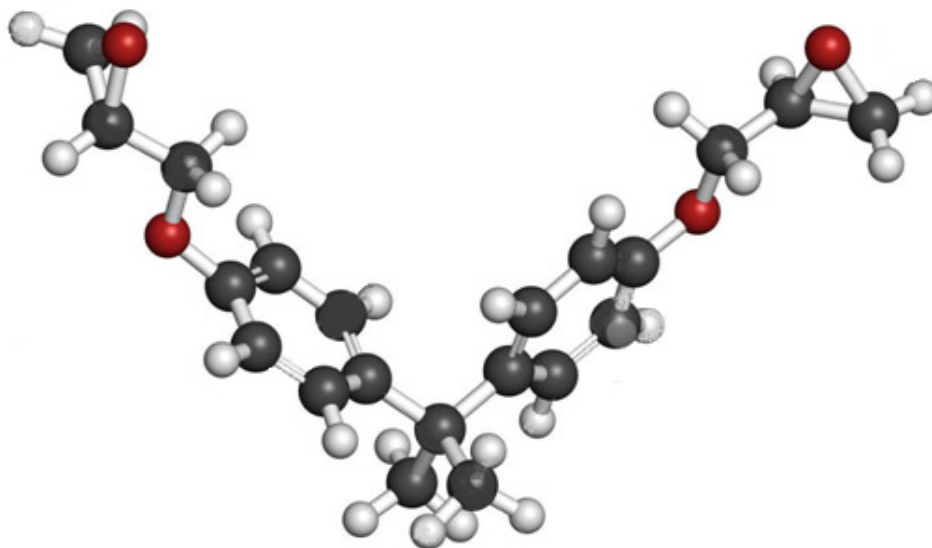


Figura 2.2.b) Fórmula estructural tridimensiona del Bisfenol A

Así, en general, hay diferentes especies, dependiendo de los valores de del parámetro n.

Una primera aproximación para caracterizarlas es determinar la concentración de endurecedor requerido para un curado óptimo.

La distribución de pesos moleculares, y en consecuencia el peso molecular promedio, viene determinada principalmente por la relación entre las cantidades de epiclorhidrina y de bisfenol A; cuanto mayor sea n menor será el valor de la razón [4] epiclorhidrina / bisfenol A.

El proceso de obtención de una resina epoxi es un tipo de polimerización denominado “polimerización por crecimiento por etapas”. En primer lugar se obtiene el prepolímero por medio del bisfenol A y de la epiclorhidrina:

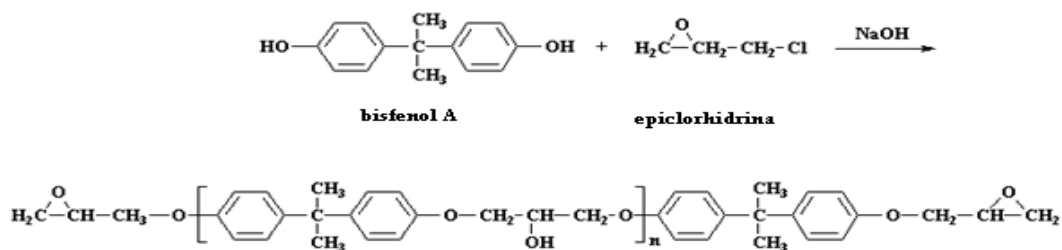


Figura 2.3. Reacción del bisfenol A con la epiclorhidrina. Obtención del prepolímero

Veremos paso a paso cómo transcurre esta reacción [8]. Lo primero que sucede, es que el NaOH reacciona con el bisfenol A, para dar la sal sódica de bisfenol A:

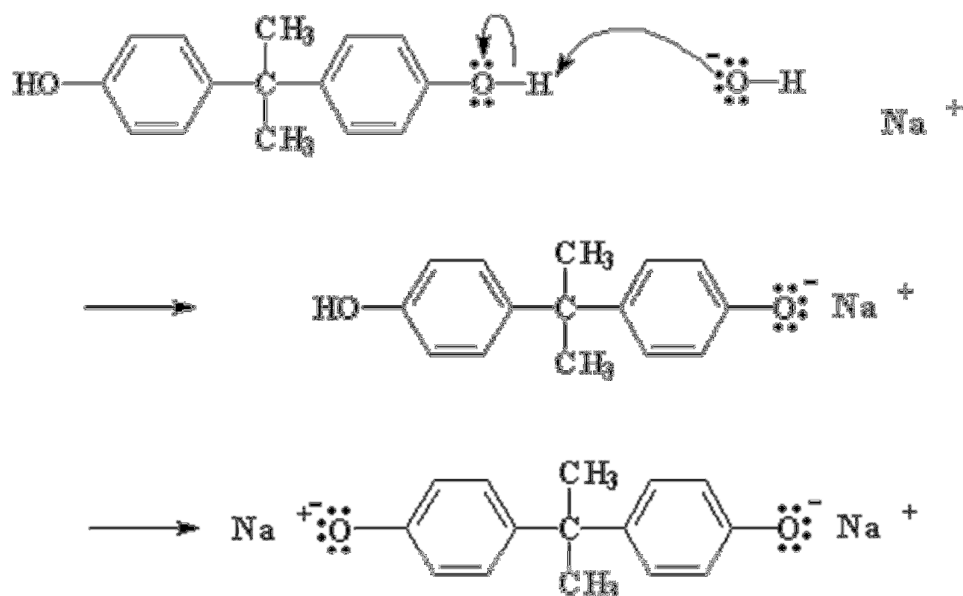


Figura 2.4. Reacción del NaOH con el bisfenol A. Obtención de la sal sódica de bisfenol A

El oxígeno tiene tres electrones sin compartir y encuentran en un átomo de carbono vecino del cloro en la epiclorhidrina, a quien donar un par de electrones, con lo que se rompe el par que compartía con el cloro y libera a éste fuera de la molécula.

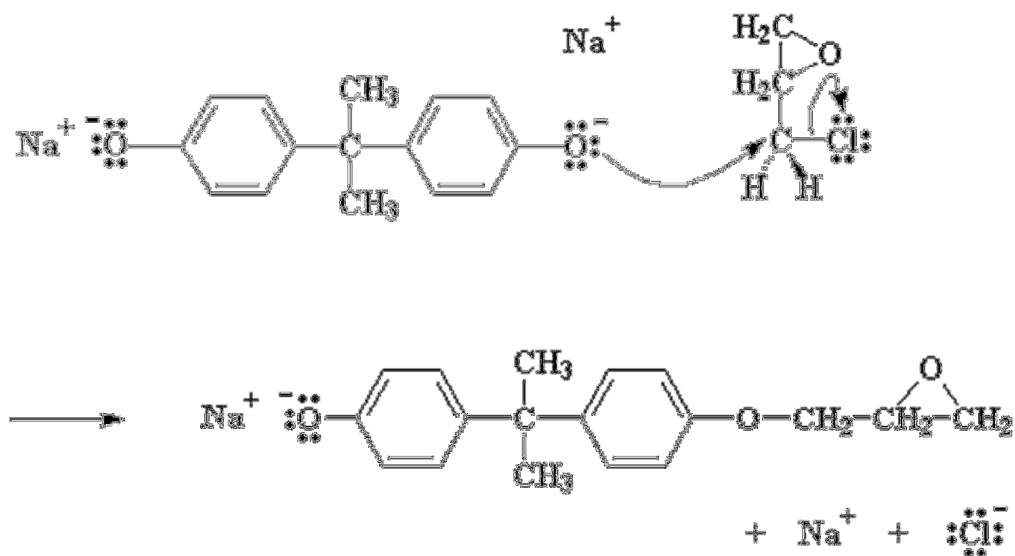


Figura 2.5. Liberación del cloro

Con esto se obtiene una molécula similar al bisfenol A, pero sólo con un grupo epoxi, y también NaCl. El tamaño del prepolímero dependerá de la proporción de la epiclorhidrina - bisfenol A en la mezcla de reacción. Si hay dos de epiclorhidrina por cada molécula de bisfenol A ocurrirá lo siguiente:

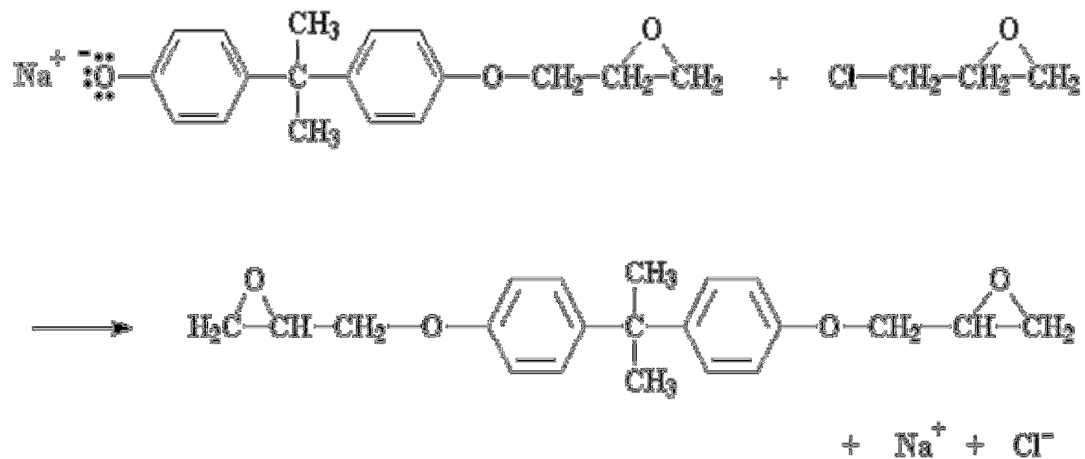


Figura 2.6. Obtención de una molécula similar al bisfenol A con dos grupos epoxi y de NaCl

Es decir, obtenemos otro grupo epoxi en el otro extremo. Y la reacción entonces se detiene.

Las resinas primarias, prepolímeros, son compuestos no reticulados que no tienen mucha utilidad práctica. Esto es debido a que no se polimerizan por sí mismas debido a que necesitan catalizadores reticulantes. Por ello, se utilizan agentes químicos que tengan hidrógenos reactivos en su molécula para originar las resinas termoestables propiamente dichas. El curado de estos polímeros sintéticos con otros productos, llamados agentes de curado, permite obtener unos materiales que poseen unas excelentes características. En general, las propiedades que determinan sus aplicaciones pueden resumirse en: [9,10, 11]

1. Buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y muy alta resistencia al agrietamiento.
2. Buena resistencia a los agentes químicos superando muy ampliamente a sus antecesores.
3. Buena resistencia dieléctrica y alta resistividad.
4. Mejores condiciones aislantes que los poliésteres.
5. Altos coeficientes de expansión y conductividades térmicas.
6. Buena adhesión gracias a la presencia de numerosos grupos polares en sus cadenas moleculares.

Son muy resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores, por lo que son aptos para la protección y recubrimiento de superficies. Su flexibilidad y resistencia al impacto son menores que la de los termoplásticos, aunque la capacidad que poseen para ser combinados con diferentes tipos de refuerzos (cargas, materiales orgánicos e inorgánicos.) con el objetivo de aumentar sus propiedades mecánicas y eléctricas, han potenciado su uso en la industria electrónica y en el sector de la construcción. Todo esto, unido a sus bajos costes de producción, hace que estos materiales tengan una gran aplicación a nivel industrial.

Las aplicaciones de las resinas epoxi van desde el uso como adhesivos al de matrices poliméricas para materiales compuestos con fibra de vidrio, de carbón o de poliamida. Entre sus aplicaciones se pueden enumerar la industria aeroespacial, la aviación, las armas guiadas, la construcción, los barcos y otros vehículos [12], piezas de moldeo, recubrimiento, envasado y encapsulación de dispositivos semiconductores [13], cubiertas protectoras, adhesivos, revestimientos de suelos, tablas de surf, raquetas de tenis, mástiles de barcos, empastes, etc. La aplicación como adhesivos más conocida incluye los líquidos o pastas de dos componentes que curan a temperatura ambiente o a altas temperaturas [5]

Esta versatilidad ha sido un factor crucial en el creciente desarrollo de las resinas epoxi durante años [14] .

Debido a ello, se ha seguido trabajando mucho en este campo, donde han ido apareciendo nuevas aplicaciones por ejemplo en la fabricación de palas de aerogeneradores [15], se han desarrollado nuevas formulaciones basadas en epoxiacrilatos como revestimientos de alto rendimiento [16] y están disponibles comercialmente termoplásticos epoxis que compiten con polímeros termoplásticos convencionales en muchas aplicaciones. También se han desarrollado formulaciones que se pueden procesar como termoplásticos y que se curan como termoestables. También existen nuevas técnicas de procesamiento que permiten altas velocidades de curado [17]

2.1.3. Endurecedores o agentes de curado

Para formar una resina termoestable a partir de una resina primaria necesitamos mezclar ésta con un agente de curado [4]. Suelen ser aminas aromáticas o alifáticas (también denominadas alicíclicas), ácidos dicarbonílicos o sus anhídridos.

Las aminas alifáticas primarias fueron los primeros materiales en ganar aceptación como agentes de curado para las resinas epoxi. Proporcionan curados apropiados a temperatura ambiente con resinas derivadas del glicidil éter, además de ser bastante reactivas. Después del curado resultan sistemas resistentes al ataque de bases, disolventes y algunos ácidos inorgánicos [18] aunque son menos resistentes a la mayoría de los ácidos orgánicos. Además son materiales poco higroscópicos [19].

Las reacciones de curado con endurecedores ácidos son menos exotérmicas que las reacciones que emplean las aminas, y algunos productos finales tienen temperaturas de distorsión al calor más elevadas. También mejoran sus propiedades físicas y químicas, aunque presentan menos resistencia a las bases. En la práctica, el

uso de anhídridos está más extendido que el de los ácidos debido a que presentan mayor solubilidad en las aminas. Se suelen utilizar con más frecuencia las aminas porque curan más rápidamente y proporcionan mejor resistencia química, aunque son más tóxicas y pueden reaccionar a temperatura ambiente.

Lo que hace realmente un endurecedor es facilitar y provocar el entrecruzamiento de las resinas [20]¹¹. El agente de curado rompe el anillo epoxídico introduciéndose en la cadena, con lo que ésta se va haciendo cada vez más larga, con el consiguiente aumento de peso molecular y desarrollo de estructuras ramificadas de peso molecular infinito [21]¹².

2.1.4. Proceso de curado

El proceso de curado de las resinas epoxi supone la formación de una estructura tridimensional rígida a partir de la transformación de un líquido de bajo peso molecular en un polímero amorfo de alto peso molecular mediante la reacción con agentes endurecedores con dos o más grupos funcionales. Dicho proceso puede producirse a temperatura ambiente o aplicando calor [4]⁴.

Es un proceso complejo que se realiza en varios pasos o etapas tal y como se puede ver en el siguiente esquema [8]⁷:

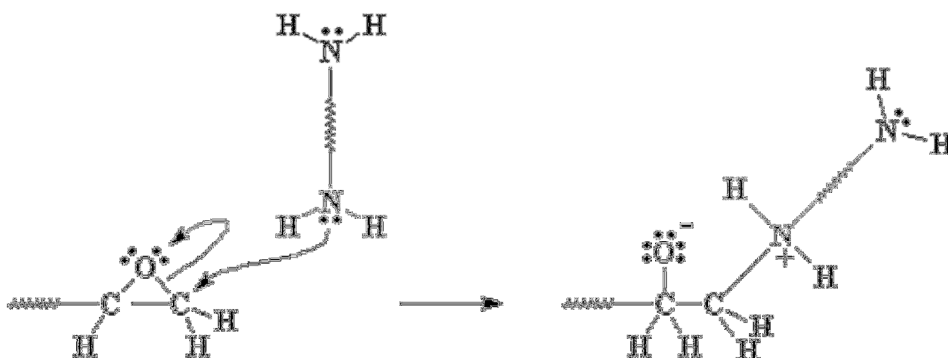


Figura 2.7. Primera etapa del proceso de curado

El enlace entre el carbono y el oxígeno se rompe y se forma uno nuevo entre el carbono y el nitrógeno de la amina.

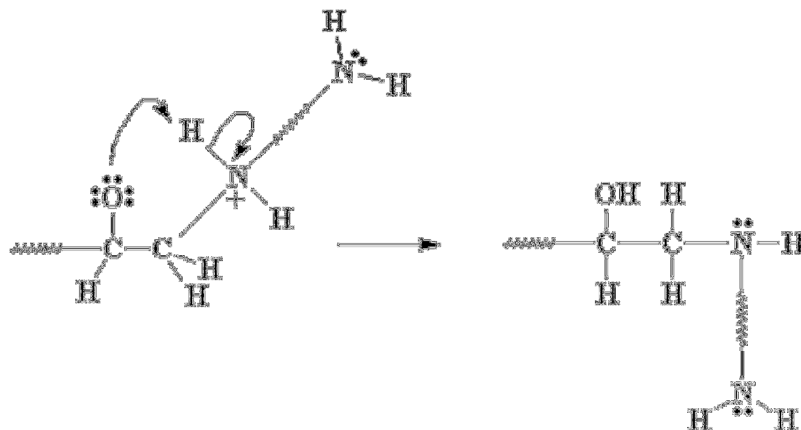


Figura 2.8. Segunda etapa del proceso de curado

El hidrógeno del grupo amino que sobra va a reaccionar con un grupo amino exactamente de la misma forma. El número de grupos hidroxilo que podrán reaccionar es igual al de hidrógenos que posea la amina que es el número de lugares enlazantes. El número de lugares enlazantes se denomina funcionalidad [22]¹³.

Finalmente se tendrá:

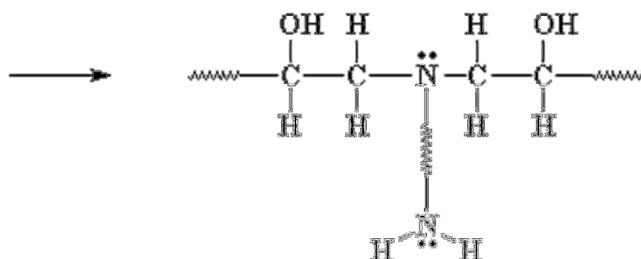


Figura 2.9. Tercera etapa del proceso de curado

El caso del ejemplo es una diamina del tipo de las utilizadas en este trabajo por lo que los grupos amino del otro extremo de la diamina pueden también reaccionar con dos grupos epoxi. Por ello se obtienen finalmente cuatro prepolímeros epoxi unidos a una sola molécula de diamina:

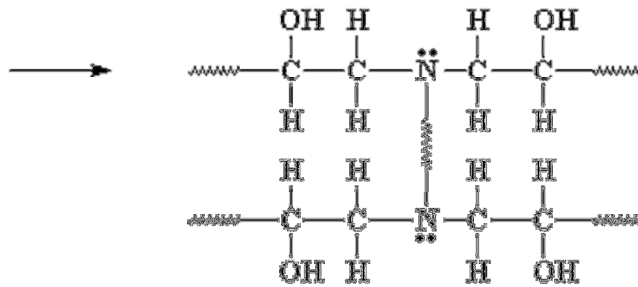


Figura 2.10. Cuatro prepolímeros epoxi unidos a una diamina

Como los otros extremos de los prepolímeros epoxi están unidos a otras moléculas de diamina, todas las moléculas de diamina y todas las moléculas de diepoxi se unen formando una sola molécula, o lo que también recibe el nombre de red entrecruzada. Algo similar a lo siguiente:

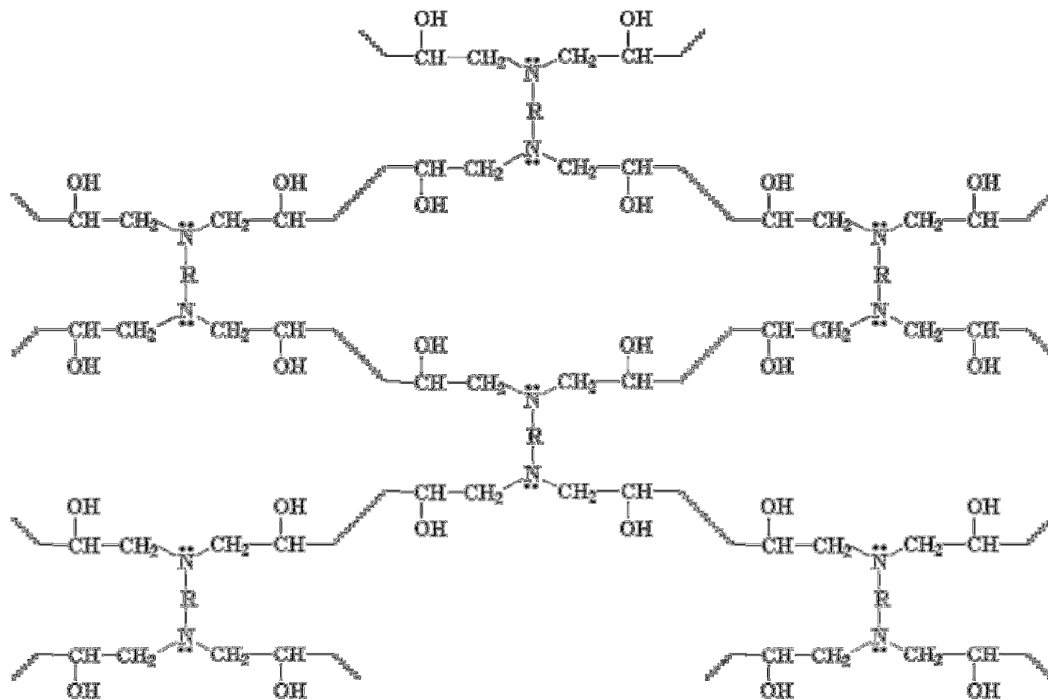


Figura 2.11. Formación de la red entrecruzada

De forma más sintetizada y esquemática podría ser algo así:

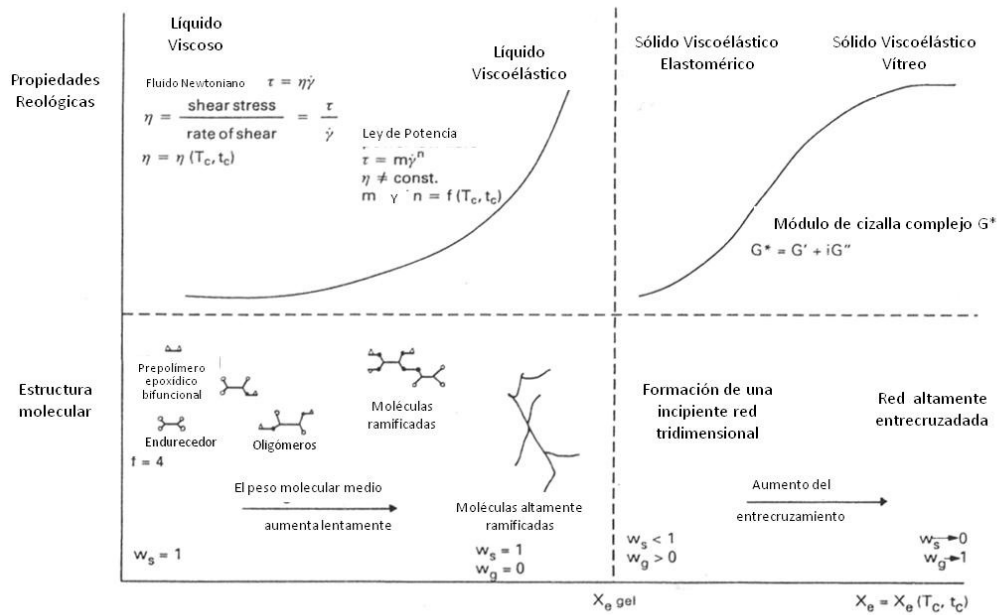


Figura 2.12. Esquema general del proceso de curado (adaptado de [25])

Donde:

$$X_e = \frac{E_o - E(t_c)}{E_o} \quad [2.1]$$

X_e (o grado de reacción) representa una medida de la extensión de la reacción, siendo E_o la concentración inicial de grupos epoxi y $E(t_c)$ su concentración para un tiempo de curado t_c . T_c es la temperatura de curado. W_s representa la fracción soluble, es decir, el peso de las moléculas solubles frente al peso total de la muestra. W_g representa la fracción de gel, es decir, el peso de la red entrecruzada frente al peso total de la muestra.

2.1.5. Gelificación. Vitrificación

En general, el proceso de curado comienza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas poliméricas que rápidamente comienzan a unirse entre sí, apareciendo los primeros entrecruzamientos [23] ¹⁴.

A medida que la reacción avanza, el peso molecular se va incrementando rápidamente hasta que finalmente varias cadenas llegan a conectarse formando un reticulado de peso molecular infinito. Esta transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, que marca la primera aparición de la red infinita, se denomina *punto de gel o gelificación* [24] ¹⁵.

La gelificación es característica de los termoestables, y tiene gran importancia ya que a partir de este momento el mecanismo de reacción ya no sólo es controlado por una cinética química y comienzan a aparecer procesos físicos (difusión, postgelificación, choque molecular efectivo, etc). Antes de la gelificación la muestra es soluble en los disolventes adecuados, pero después de gelificar coexisten en el material una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). El gel que se forma inicialmente es débil y se puede romper fácilmente; para producir un material bien entrecruzado, el curado tiene que continuar hasta que la mayoría de la muestra se transforme en una red tridimensional, de tal forma que la fracción soluble sea pequeña o esencialmente cero. Desde el punto de vista del procesado del material, la gelificación es crítica porque el polímero pierde su fluidez.

La gelificación ocurre en una etapa de la reacción química bien definida y calculable [23]. Además, no inhibe el proceso de curado, es decir, la velocidad de reacción no cambia, pero depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes utilizados.

A medida que avanza la reacción, no sólo aumenta el peso molecular del polímero, sino que también se ve afectada la **temperatura de transición vítrea**, T_g , ya que aumenta a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento desde un valor inicial T_{g0} , que es la temperatura de transición vítrea cuando la resina y el endurecedor aún no han reaccionado, hasta $T_{g\infty}$ que es la temperatura de curado a la cual se alcanzaría la conversión total [25] .

Otro fenómeno, distinto de la gelificación, que puede ocurrir en cualquier etapa del curado, aunque normalmente es posterior a la gelificación, es la *vitrificación* de las cadenas en crecimiento o de la red [5]. Se produce cuando la temperatura de transición vítrea T_g , alcanza el valor de la temperatura de curado isoterma, lo que supone la solidificación del material, es decir, el paso de líquido viscoso o gel elástico a un sólido vítreo, como consecuencia de un incremento del peso molecular y la densidad de entrecruzamiento. El punto de vitrificación causa un cambio en el

mecanismo que controla el avance de la reacción, pasando de ser controlada por la cinética química a un control por difusión, lo cual se manifiesta como un decaimiento gradual de la velocidad de reacción.

El hecho de que en la vitrificación, la velocidad de curado se modifique, haciéndose muy lenta, hace que cuando se necesita una reacción completa de todos los grupos epoxi se aconseja realizar un postcurado de las resinas a una temperatura elevada.

Que un polímero tenga una temperatura de transición vítrea más alta o más baja dependerá de la facilidad con que se muevan las cadenas. A mayor facilidad de movimiento, menor cantidad de calor habrá que suministrarle.

A veces, un polímero tiene una temperatura de transición vítrea más alta de lo deseado y lo que se busca es disminuirla. Esto se puede hacer añadiendo un plastificante. Esto es, una pequeña molécula que penetra entre las cadenas poliméricas separándolas, o dicho con más propiedad, aumentando el volumen libre. De esta manera las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad, es decir, a temperaturas más bajas de lo que lo harían sin plastificante. De tal forma que la T_g de un polímero puede ser disminuida o aumentada añadiendo impurezas o algún otro tipo de moléculas.

Es importante también no confundir transición vítrea con punto de fusión. La fusión ocurre en polímeros cristalinos y es una transición de primer orden mientras que la transición vítrea es propia de los polímeros amorfos y es una transición de segundo orden.

2.1.6. Diagrama TTT

La temperatura de transición vítrea de las resinas en un proceso de curado aumenta a medida que lo hace el tiempo de curado. Estos cambios pueden representarse en un diagrama de transición tiempo temperatura (diagrama TTT) como el que se muestra en la figura 2.13, que fue introducido por Gillham en 1986 [9].

En este diagrama se ilustra el efecto dominante de la vitrificación a medida que la T_g se aproxima a la temperatura de curado. Para temperaturas de curado superiores a T_g , la velocidad de reacción entre los grupos epoxi y el endurecedor está controlada por cinética química. Cuando la diferencia $T_c - T_g$ se hace pequeña, las reacciones durante el curado pasan a ser controladas por difusión, disminuyendo la velocidad de reacción hasta que finalmente se detiene. El curado en estado vítreo es pues extremadamente lento y en la práctica, puede decirse que la vitrificación da lugar a una interrupción brusca del curado. La vitrificación es una transición reversible; el curado puede reanudarse calentando hasta desvitrificar el termoestable parcialmente curado [26] .

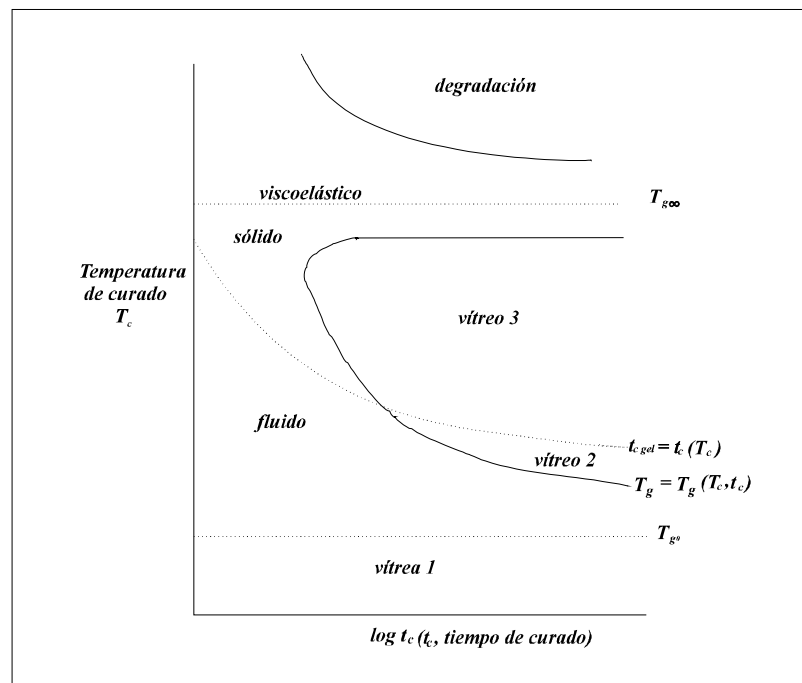


Figura 2.13. Diagrama de transformación tiempo temperatura (TTT)

Los productos que necesitan asegurar la completa reacción de todos los grupos epoxi deben, por lo general, experimentar un postcurado de la resina a una temperatura elevada. Para tener éxito en la aplicación de una resina epoxi es necesario seleccionar adecuadamente el endurecedor para que durante el curado la resina alcance una estructura reticular controlada [9].

El manejo, procesado y desarrollo de las propiedades fundamentales dependen de los procesos de gelificación y vitrificación. Por ejemplo, los materiales termoeestables pasan por tres estados de curado. Un primer estado se refiere a la

resina que no ha reaccionado; en un segundo estado el sistema ha reaccionado parcialmente y normalmente ha vitrificado, y un tercer estado corresponde al material completamente curado [27]

A través del diagrama TTT, se puede conocer cómo va a evolucionar el sistema en un proceso de curado y la duración del mismo. La importancia de este diagrama reside en que permite elegir las secuencias de curado adecuadas para obtener propiedades predecibles.

Cuando la temperatura de curado es inferior a la de transición vítrea de la mezcla resina-endurecedor sin reaccionar, $\alpha=0$, (o temperatura de transición del prepolímero), T_{g0} , la reacción se produce en el estado sólido y dada la extremada lentitud, puede decirse que la resina y el endurecedor no reaccionan.

En el intervalo de temperaturas entre T_{g0} y $_{gel}T_g$, la resina líquida reaccionará hasta que la T_g coincida con la temperatura de curado, momento en el que se produce la vitrificación y en el que la velocidad de reacción decae fuertemente, anulándose cuando la vitrificación se haya completado. La $_{gel}T_g$ indica la temperatura a la cual se producen simultáneamente la gelificación y la vitrificación (punto de corte de las curvas de gelificación y de vitrificación).

Otra temperatura característica de un sistema termoestable es $T_{g\infty}$, que es la temperatura de curado en la que se alcanza el curado completo ($\alpha=1$), aunque en la práctica, éste no se alcance en un proceso isoterma.

Para temperaturas de curado superiores a $T_{g\infty}$ no se produce en ningún momento la vitrificación del material, de modo que, en todo instante, el proceso de curado está cinéticamente controlado. Entre $_{gel}T_g$ y $T_{g\infty}$ se produce antes la gelificación que la vitrificación (ésta comenzará cuando T_g coincida con la temperatura de curado). Dado que la vitrificación limita el grado de conversión, es interesante, si se desea un curado completo, que el proceso se produzca a temperaturas superiores a la $T_{g\infty}$.

En resumen, obtener el diagrama TTT se convierte en uno de los objetivos principales de la caracterización del curado de un termoestable. Existen multitud de métodos para la obtención de las curvas de gelificación y vitrificación. Sin embargo, la reología es, quizás, uno de los pocos que proporciona tanto información sobre tiempos

de gel y vitrificación en un mismo ensayo. Utilizaremos, por lo tanto dicha técnica para su obtención.

2.2 Nanotubos de carbono

2.2.1. Generalidades

Las formas alotrópicas más comunes del carbono son el diamante, el grafito y el carbono amorfo (Imágenes a,b y g de la Figura 2.14). Las morfologías sintéticas, como el grafeno (imagen i de la Figura 2.14), los fullerenos (imágenes d, e y f de la figura 2.14 y figura 2.16) y los nanotubos (imagen h de la Figura 2.14) son costosas, pues no se encuentran en estado natural, y son difíciles de fabricar. Sin embargo, todas ellas presentan diferentes propiedades que no presentan las formas alotrópicas comunes y que las hacen muy interesantes. Es por ello que hay un creciente interés científico en estas estructuras, tanto a nivel sintético como en su incorporación para materiales compuestos [28,29,30,31] .

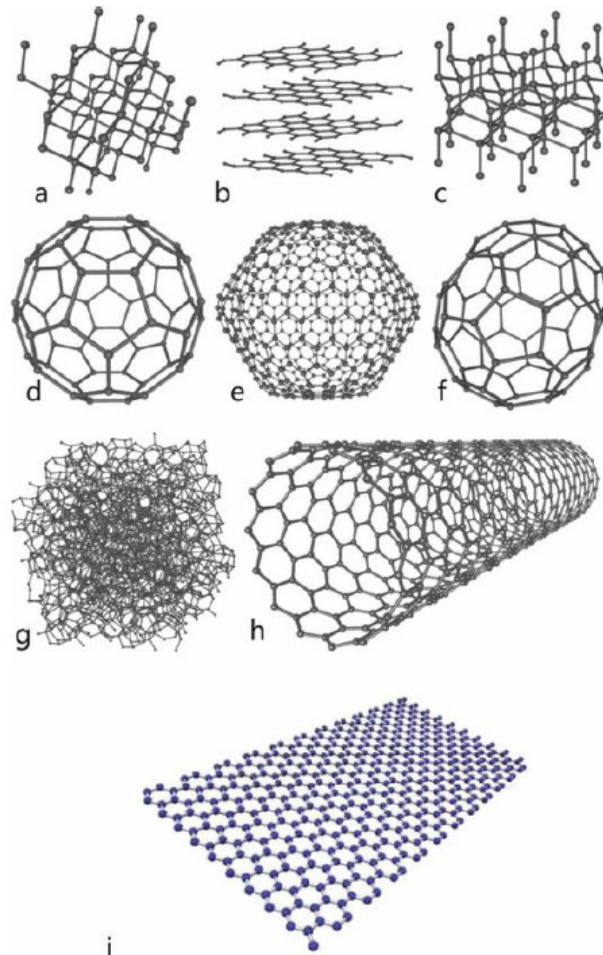


Figura 2.14 Formas alotrópicas del carbono: a: diamante, b: grafito, c: diamante hexagonal, d: fullereno c60, e: fullereno c540, f: fullereno c70, g: carbono amorfo, h: nanotubo, i: grafeno [32]

Los nanotubos de carbono [33-37] son estructuras nanométricas unidimensionales formadas por carbono. Son filamentos submicrométricos de estructura altamente gráfica, obtenidas por la interacción de distintos catalizadores con hidrocarburos gaseosos [38-40] .

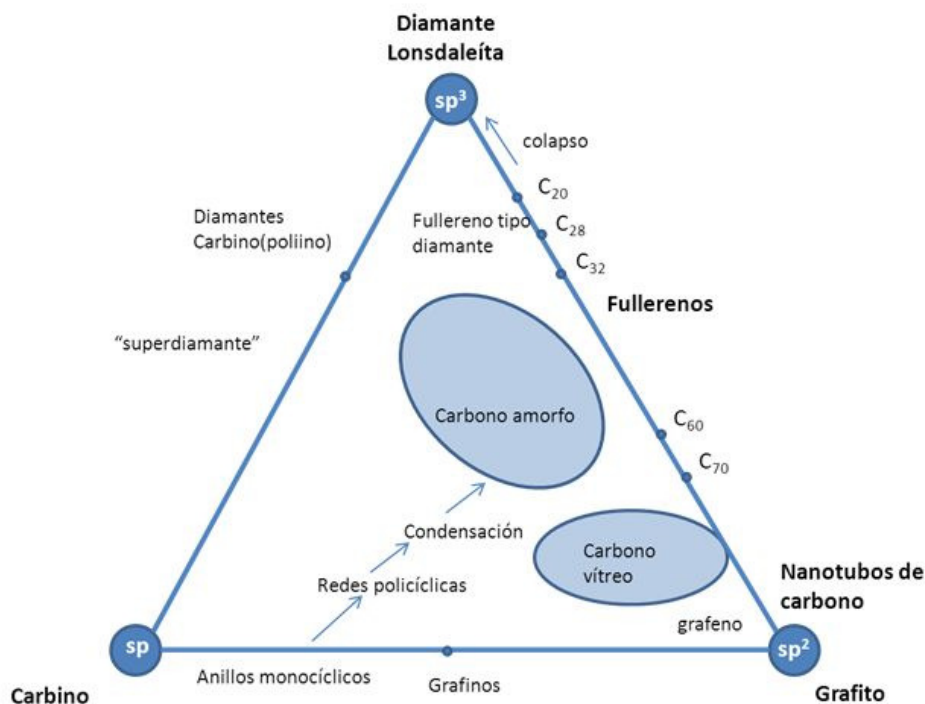


Figura 2.15. Diagrama ternario de los alótropos de carbono, adaptado de Heimann y col. 1997 [33]

La historia de los nanotubos tiene distintas interpretaciones en la literatura [41]. Se tiene constancia de la primera observación de nanotubos de pared múltiple en los años 50 [42], si bien es comúnmente aceptado que su producción data de los años 1970 [43], con la preparación de filamentos de carbono mediante la descomposición de hidrocarburos a altas temperaturas en presencia de partículas de metales de transición.

La preparación de nuevas especies carbonosas alcanzó un hito con el descubrimiento de los fullerenos por Kroto y Smalley en los años 1980 [44]. Los fullerenos son nanoesferas formadas por 60 a 70 átomos de carbono, unidos de forma covalente, presentando una alternancia de pentágonos y hexágonos de forma similar a un balón de fútbol [45]. A principios de los años 1990 los descubridores de los

fullerenos planteaban la posibilidad de la existencia de nanotubos de carbono de pared simple como un caso particular de fullerenos.

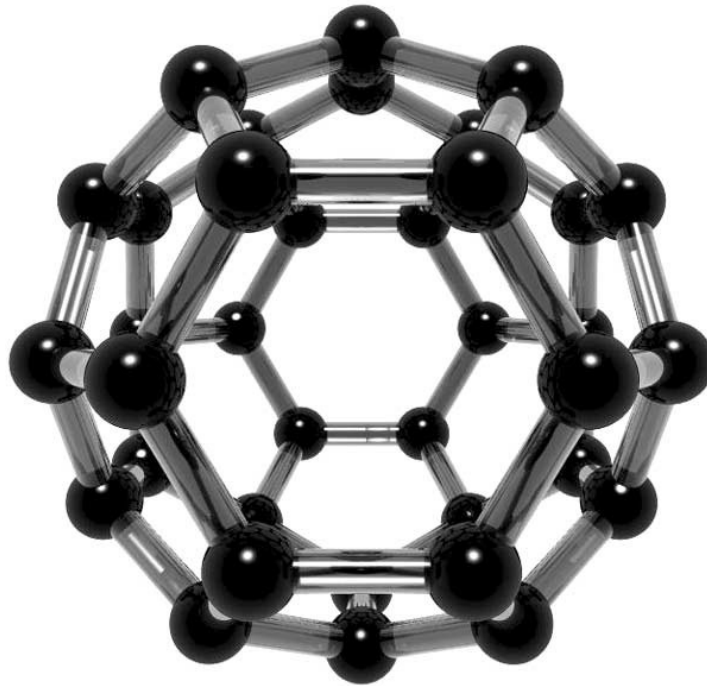


Figura 2.16. Estructura atómica de un fullereno C_{36} [46]

El verdadero hito que marca el descubrimiento de los nanotubos de carbono se presenta en agosto de 1991, cuando S. Iijima, publicó la observación directa mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM de estructuras tubulares gráficas con los bordes terminados [47]. Mientras que la observación experimental inicial de Iijima se limitó a nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT, menos de dos años después se descubrió experimentalmente la existencia de nanotubos de carbono de pared simple SWCNT, por el propio Iijima y su grupo en los laboratorios de NEC y Bethune y colaboradores en el laboratorio Almaden de IBM [48-49].

La importancia de estos trabajos radica en que suponen un punto de inflexión entre las predicciones teóricas elaboradas con anterioridad y la demostración experimental de su existencia.

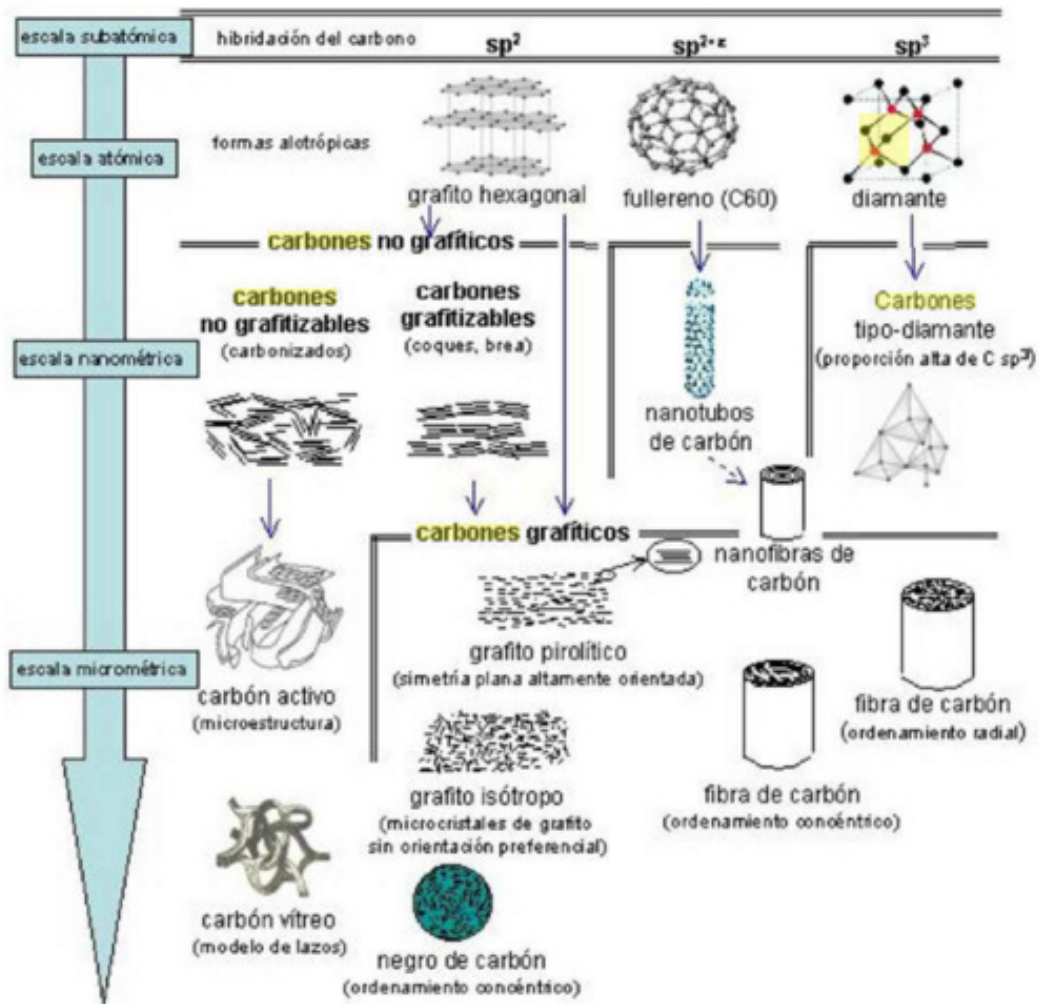


Figura 2.17. El Carbono en la Vida Cotidiana [50]

2.2.2. Morfología y tipos de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden considerarse una capa de grafeno, es decir, una red bidimensional de carbonos unidos formando una estructura hexagonal o de panal de abeja, enrollada sobre sí misma formando una estructura tubular. Otras estructuras derivadas del grafeno [51] son los fullerenos y el grafito, tal y como puede observarse en la

Figura 2.11. Los nanotubos de carbono suelen tener al menos una estructura hemisférica de fullereno en sus extremos.

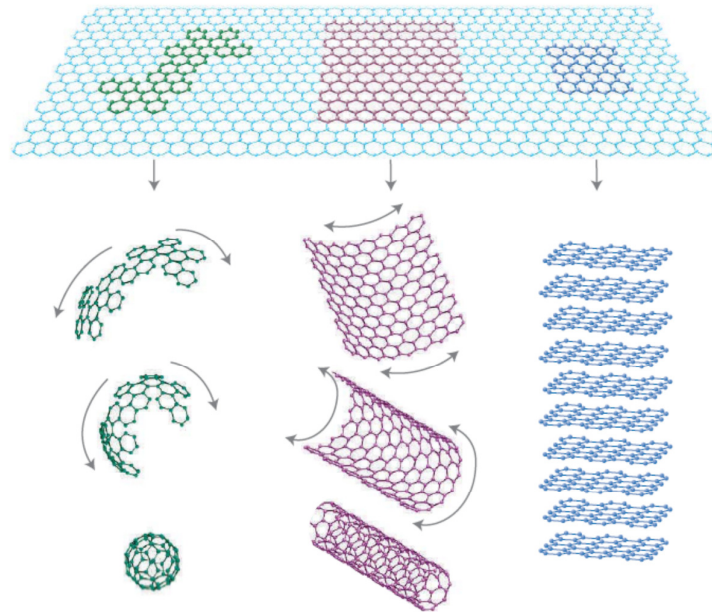


Figura 2.11. Evolución del grafeno en distintas especies gráficas: fullerenos 0D, nanotubos 1D y grafito 3D.

Según el ángulo de arrollamiento de los CNT, éstos presentan una estructura atómica en forma de zigzag, en forma de sillón, o con una quiralidad. Para definir la quiralidad se utiliza un esquema de nomenclatura en base a dos coordenadas vectoriales n y m , siendo n el número de carbonos atravesados por el vector \vec{C}_n , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 1,3 del anillo hexagonal y m el número de carbonos atravesados por el vector \vec{C}_m , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 5,3. Si $n = m$, nos encontramos ante unos nanotubos tipo sillón; si $m = 0$, se trata de nanotubos tipo zigzag. En cualquier otro caso tenemos nanotubos denominados quirales, indicando (n,m) la quiralidad. El vector que define la quiralidad se define como \vec{C}_h , y representa la colocación de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del nanotubo. Las tres disposiciones se muestran en la Figura 2.12. La estructura quiral de los nanotubos tiene vital importancia, especialmente en cuanto a que determina sus propiedades electrónicas y térmicas.

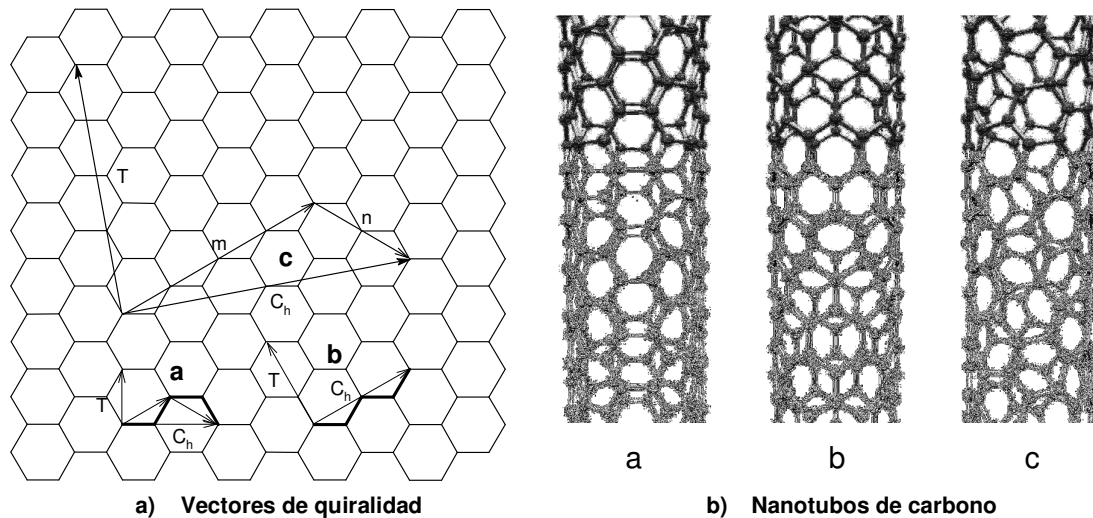


Figura 2.12. Esquema descriptivo de la quiralidad en nanotubos de carbono y representación molecular de los mismos. a) Nanotubo tipo sillón ($m=n$). b) Nanotubo tipo zigzag ($m,0$). c) Nanotubo quiral (m,n).

Según su morfología, los nanotubos pueden clasificarse en nanotubos de pared simple (SWCNT), cuando consta de una única estructura y nanotubos de pared múltiple (MWCNT), si está constituida por varios tubos anidados. Dentro de esta última clase, se encuentran los nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT), que sólo tienen dos tubos concéntricos.

Los nanotubos de pared múltiple (MWCNT) se pueden considerar como una “colección” de nanotubos de pared simple (SWCNT) concéntricos con diferentes diámetros. La longitud y el diámetro de estas estructuras difiere bastante de los SWNTs y, por lo tanto, sus propiedades son también muy diferentes.

Los nanotubos de pared simple suelen presentarse agrupados en haces de varias decenas, mientras que los nanotubos de pared múltiple según se producen, se observan enmarañados.

En

la

Figura 2.3 se muestran micrografías TEM de los distintos tipos de nanotubo, según el número de capas de grafeno que los constituyen.

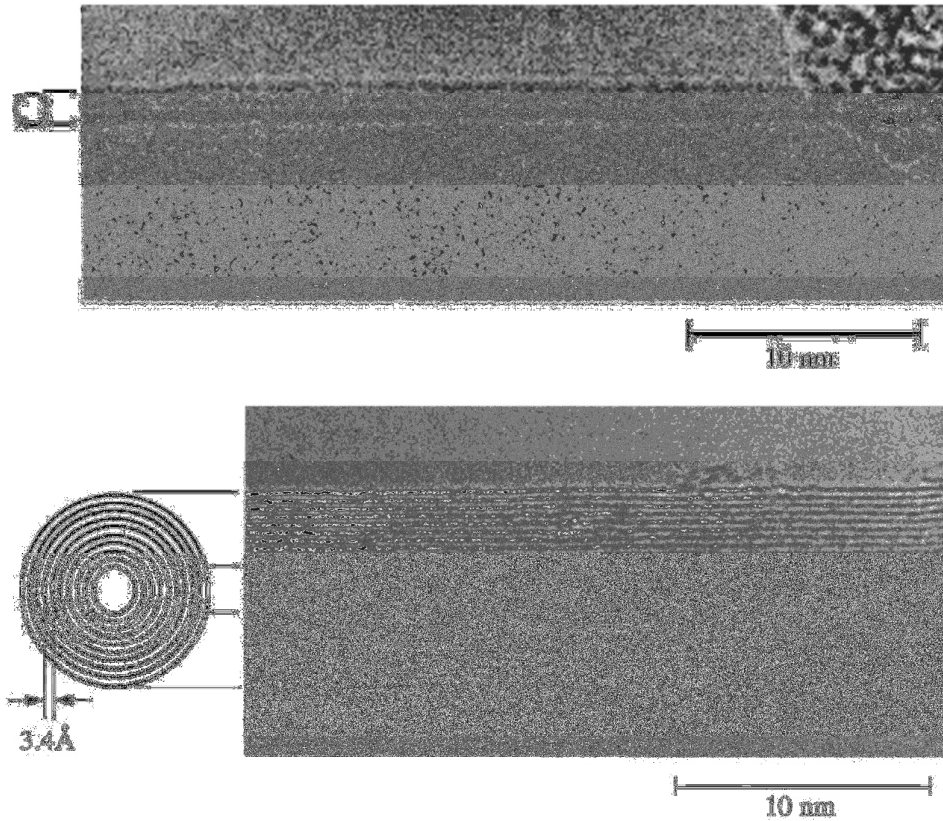


Figura 2.3. Micrografías TEM de un SWCNT (arriba) y un MWCNT (abajo).

Los nanotubos a menudo presentan una serie de defectos que les confiere una estructura real diferente de la ideal. (Figura 2.21). Entre los defectos observados mediante técnicas como HR-TEM se encuentran pérdida de la cabeza semiesférica en los finales del mismo, torsiones y flexiones, huecos en la estructura cristalina, defectos tipo Stone-Walls, o alteraciones heptágono o pentágono que dan lugar a alteraciones en el diámetro o dobleces en los nanotubos. Estos defectos confieren propiedades interesantes pero no se abordarán en el presente estudio.

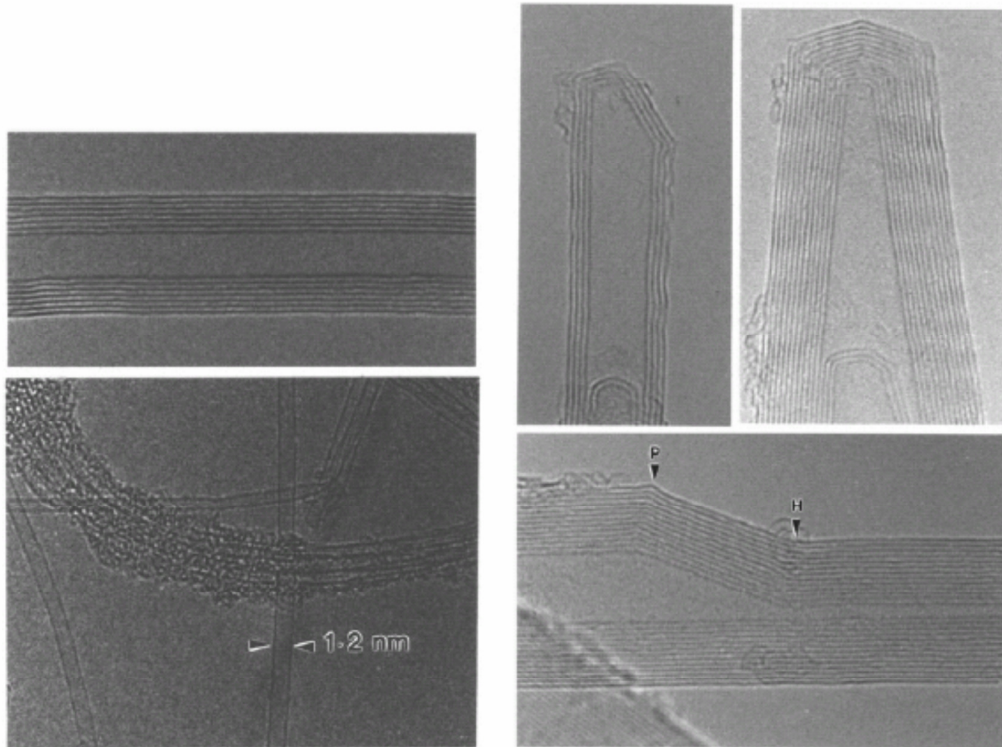


Figura 2.21: Diferentes estructuras de MWNTs. Arriba-Izquierda: sección transversal de un MWNT. Se observan claramente las diferentes paredes. La separación entre ellas es de 0.34nm. La rotación sobre el eje de simetría es lo que nos proporciona el MWNT. Arriba-Derecha: Extremo de MWCNTs con forma de cono, simétrico y no-simétrico. Abajo-Izquierda: un SWNT con un diámetro de 1,2nm y conjunto de SWNTs recubiertos de carbono amorfo. Abajo-derecha: un MWNT con defectos. En el punto P un defecto pentagonal y en el punto H un defecto heptagonal.[53]

Cabe mencionar que los de carbono no son los únicos nanotubos existentes (esto es, la única estructura unidimensional hueca de tamaño nanométrico), existiendo muchas otras especies con distinta composición química y estructura unidimensional, tales como fibras, cables, varas, cinturones y tubos de calcogenuros de molibdeno, selenio, telurio [52].

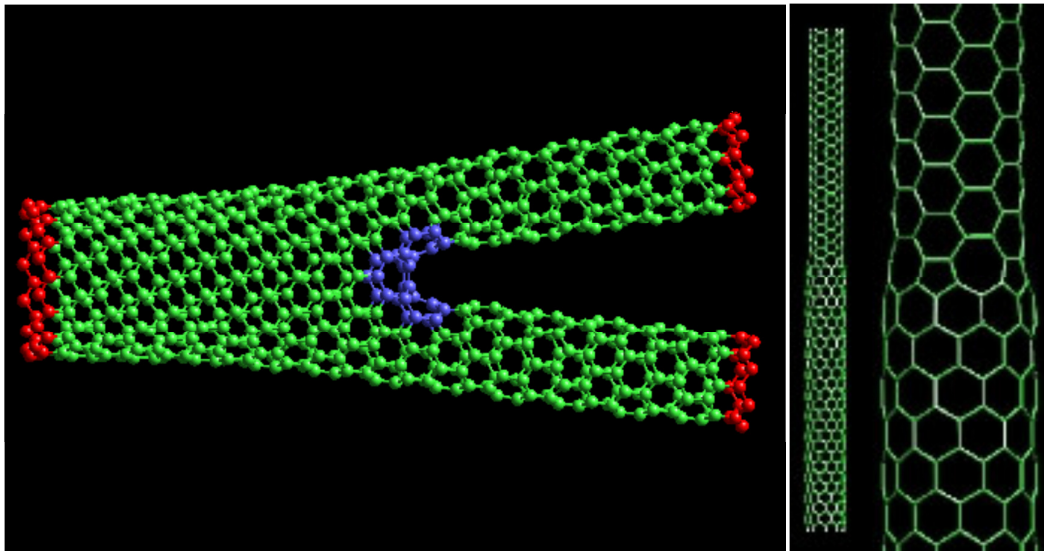


Figura 2.22: Izquierda: Ramificación en forma de Y, los defectos se marcan en azul. Derecha: Una transición de un metálico a un SWNT semiconductor. El cambio se realiza mediante la inserción de pentágonos y heptágonos. [53]

2.2.3. Síntesis de nanotubos de carbono

En la actualidad los nanotubos de carbono se sintetizan mediante tres técnicas diferentes: descarga de arco eléctrico, ablación por láser y deposición por vapor químico.

La técnica de descarga de arco consiste en la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito, con un voltaje de 20–25 V y una intensidad de 50–120 A. El ánodo es impregnado con un polvo catalítico, como Fe, Ni, y Co. Los CNT se recogen del cátodo. Este método produce fácilmente MWCNT muy rectos y casi perfectos.

La ablación por láser se utilizó en principio para la síntesis de fullerenos. Posteriores modificaciones han permitido obtener mediante esta técnica CNT. En esta técnica se utiliza un pulso de láser para vaporizar un composite de grafito con un catalizador (aleación Co:Ni) en un horno a una temperatura de 1200 °C. Variaciones de este método, utilizando un composite de C/Co:Ni:FeS y la adición de H₂ en el gas inerte, puede originar nanotubos de diámetros superiores a 5 nm [54].

La deposición de vapor química (CVD) es un proceso en el cual moléculas gaseosas, denominadas precursores, se transforman en materiales sólidos en un sustrato en un rango de temperaturas entre 550 y 900 °C. En este proceso se depositan partículas catalíticas en un sustrato que descomponen el gas de hidrocarburo para formar carbono e hidrógeno, depositándose el primero en torno a las partículas catalíticas formando CNT. Como precursores, se utilizan diferentes hidrocarburos como metano, etileno, acetileno, benceno, tolueno y xileno. Cuando se usa monóxido de carbono a alta temperatura y presión se obtiene un crecimiento en fase gaseosa de SWCNT. Este método particular de CVD se denomina conversión de alta presión de monóxido de carbono (HiPCO), y da lugar a la producción de SWCNT de muy alta pureza.

En aplicaciones donde la pureza obtenida mediante la técnica de CVD es insuficiente, se recurre a los métodos de purificación, basados la mayoría de ellos en la eliminación del catalizador con el uso de ácidos y un tratamiento térmico para eliminar especies carbonosas diferentes de los SWCNT [55-61].

Las ventajas e inconvenientes de cada uno de los métodos utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Técnicas de obtención de nanotubos de carbono.

	Descarga de Arco	Ablación por láser	CVD	HiPCO
Descripción	Generación de descarga de un arco entre dos electrodos de grafito bajo atmósfera inerte.	Vaporización de grafito mediante láser bajo flujo de atmósfera inerte y alta temperatura.	Descomposición de hidrocarburos gaseosos en presencia de partículas de catalizador metálico.	Crecimiento en fase gaseosa de CNT con CO a alta presión y temperatura.
Tamaño SWCNTs	D=1–2 nm, cortos	D=1–2 nm, largos	D=0,5–4 nm, largos	D<1nm, L variable
Tamaño MWCNTs	D=1–10 nm, cortos	D=1–20 nm, cortos	D=10–200 nm, largos	No aplicable
Rendimiento	Hasta 90 %	Hasta 65 %	Hasta 100 %	Hasta 70 %
Ventajas	Fácil, libre de defectos, sin catalizador	Alta pureza, libre de defectos	Bajo costo, simple, producción a gran escala	Producción a gran escala, alta pureza
Desventajas	CNT cortos y enmarañados, estructuras aleatorias	Caro, bajo rendimiento, sólo para SWCNT	Defectos, partículas de catalizadores y carbono amorfo	Caro, sólo para SWCNT

2.2.4. Propiedades

En este apartado se describen las propiedades generales más significativas de los nanotubos de carbono [62] que aportan valor añadido a los composites de matriz polimérica con dichas estructuras carbonosas.

Reactividad Química

La reactividad química de los CNT [63], comparada con las láminas de grafeno, aumenta debido a la curvatura de la superficie curvada de los CNT.

La reactividad del nanotubo de Carbono está directamente relacionada con el desequilibrio del orbital-pi causado por el aumento de la curvatura. Por lo tanto, se debe hacer una distinción entre la pared y los extremos del nanotubo. Por la misma razón, un menor diámetro del nanotubo provoca un aumento de la reactividad. Se ha demostrado que es posible realizar una modificación química tanto de la pared como de los extremos del nanotubo. Por ejemplo, la solubilidad de los CNTs en diferentes solventes puede ser controlada de esta manera. Sin embargo, un estudio directo de cómo influyen las modificaciones químicas en el comportamiento del nanotubo es difícil de llevar a cabo ya que las muestras de nanotubos no son, todavía, lo suficientemente puras.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas están relacionadas con la estructura molecular del grafeno.

Los enlaces en el plano del grafeno, son enlaces covalentes σ , de mucha mayor energía que los enlaces perpendiculares al plano, enlaces π , de menor energía. Los estudios teóricos iniciales sobre SWCNT [62, 64, 65] indican módulos de Young de hasta 5,5 TPa, si bien estudios posteriores sitúan el módulo en torno a 0,8 TPa, que depende del diámetro del nanotubo [66]. Estudios similares para MWCNT indican una resistencia de 1–1,2 TPa [67].

En cuanto a los resultados experimentales, se han encontrado valores de módulo de 0,3 a 1,47 TPa para SWCNT y de 0,3 a 1,8TPa para MWCNT. La gran

variedad en los resultados obtenidos se deben a la diferente naturaleza en su procesos de fabricación, a los defectos presentes en los nanotubos y a la dificultad para medir las propiedades mecánicas, especialmente en los SWCNT que siempre aparecen agrupados en haces tras su síntesis. El modo de fallo predominante en los MWCNT es un fenómeno de desvainamiento entre los nanotubos interiores y los exteriores [68]. En los haces de nanotubos suceden efectos similares antes de la ruptura del haz. Las resistencias máximas obtenidas son superiores a los 50 TPa, y el alargamiento máximo a rotura es de 5,3%.

Propiedades térmicas

Es sabido que otras especies alotrópicas del carbono como el diamante y el grafito (en su dirección planar) tienen unas conductividades térmicas muy elevadas. Lo cual plantea de inicio la posibilidad de que los nanotubos de carbono presenten asimismo conductividades elevadas. Berber et al. [69] predijeron teóricamente la conductividad térmica de SWCNT individuales en 6600 W/m·K a temperatura ambiente, mucho mayor que la del diamante. Estudios experimentales sobre nanotubos individuales, sitúan los valores de conductividad en torno a 3000 W/m·K tanto para SWCNT como para MWCNT. Sin embargo, la conductividad del material en bruto es del orden de 100–102 W/m·K, debido a que el dominio cristalino es muy pequeño, y no se presenta una continuidad semejante a la de los metales conductores como cobre, plata, oro, etc., que presentan conductividades del orden de $3 \cdot 10^2$ W/m·K.

Además de la alta conductividad que presentan estos nanomateriales, los CNT exhiben una importante estabilidad térmica. En este sentido su resistencia a la oxidación es mucho mayor que la de que la de otras especies carbonosas como los fullerenos, grafito y el diamante [70]. Estudios en argón no muestran transformación térmica detectable a temperaturas inferiores a 1000 °C, indicando la ausencia de ruptura por pirólisis o cambio de estructura molecular [71].

Propiedades eléctricas

El enlace π de la estructura gráfica de los nanotubos, responsable de que el electrón implicado se mueva libremente por la estructura cristalina, proporciona a los

nanotubos unas características electrónicas únicas. En el caso de los nanotubos la conductividad depende de la quiralidad. En este sentido, deben coincidir los vectores de onda cuantizados en la dirección del nanotubo, con los vectores de onda que atraviesan los puntos de Fermi, situados en las esquinas de las celdas hexagonales. En concreto un nanotubo de carbono es conductor si $|n - m| = 3k$ [37,72]. Esta continuidad electrónica también se puede justificar mediante el modelo de enlace de valencia de los sextetos aromáticos de Clar [73], donde sólo en las condiciones anteriormente citadas para los nanotubos metálicos, existe aromaticidad en todos los electrones- π , cosa que no sucede para los nanotubos semiconductores. Sin embargo, la curvatura de los nanotubos modifica las energías de enlace π/σ y π^*/σ^* , de manera que esta relación no se cumple exactamente, dependiendo la conductividad eléctrica de la quiralidad y del diámetro del nanotubo [74-76].

Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas hacen referencia a la absorción luminosa, fotoluminiscencia y dispersión Raman.

La absorción óptica en los nanotubos de carbono proviene de la transición electrónica entre la banda de conducción y la de valencia, de manera que puede distinguirse el tipo de nanotubo por la frecuencia de la radiación absorbida. Se ha observado una fuerte absorción luminosa en el rango desde el ultravioleta cercano (200 nm) hasta el infrarrojo lejano (200 μm) de un papel de nanotubos fabricada por CVD [77].

Este fenómeno se debe a la presencia de diversos gaps de energía, por la variedad de quiralidades existentes, y reflexiones entre los nanotubos enmarañados, haciendo un magnífico cuerpo negro.

La fotoluminiscencia es un fenómeno que se produce por la absorción de la luz, generando un estado excitado y la posterior reemisión de luz de menor energía, regresando el material a su estado inicial. La fotoluminiscencia de los SWCNT se polariza a lo largo del eje del tubo permitiendo monitorizar la orientación. La fotoluminiscencia también indica la quiralidad de los nanotubos, así como si hay agrupamiento de los mismos en haces y la influencia de disolventes, surfactantes y aditivos en las propiedades ópticas.

En cuanto a la dispersión Raman, los nanotubos presentan una fuerte respuesta, que además es resonante. Mediante la técnica de espectroscopia Raman, se puede caracterizar la estructura, dispersión y propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono.

2.3. Materiales compuestos.

2.3.1. Generalidades.

Los composites o materiales compuestos son sistemas que constan de al menos dos fases: una fase continua denominada *matriz*, y una fase dispersa denominada *material* de refuerzo. Con esta combinación se busca la transferencia de propiedades del refuerzo a la matriz al incorporar pequeñas cantidades de éste, sin sacrificar las de ambos componentes por separado, dando lugar a materiales más eficientes en multitud de aplicaciones [78]².

Dentro de este tipo de materiales se pueden diferenciar tres tipos de matrices[79]³: metálica (MMC), cerámica (CMC) o polimérica (RP), y varios tipos de refuerzo: fibras continuas o cortas (elementos en forma de hilo), whiskers, partículas, estructuras laminares, etc. [80]⁴

De los tres tipos de matrices:

Materiales compuestos de matriz metálica: Los materiales metálicos se caracterizan por sus buenas propiedades elásticas y resistentes, además de por presentar una elevada tenacidad de fractura. Sin embargo, presentan temperaturas de trabajo relativamente bajas (especialmente aquellos metales de mayor uso y menor costo) para determinadas aplicaciones en las que su uso es interesante (en comparación con las cerámicas). La incorporación de refuerzos de naturaleza cerámica (tales como partículas o fibras cerámicas) mejora notablemente el comportamiento a alta temperatura de los metales, posibilitando su uso en aplicaciones donde la exigencia térmica sea mayor.

Materiales compuestos de matriz cerámica: Los materiales cerámicos se caracterizan por su capacidad de trabajo a altas temperaturas, a las cuales son capaces de mantener muy buenas propiedades elásticas y resistentes. Presentan una resistencia química elevada y una conductividad térmica muy baja.

Sin embargo, su tenacidad de fractura es muy baja y limita enormemente su uso en aplicaciones de responsabilidad mecánica elevada. La incorporación de refuerzos de naturaleza cerámica (fibras cerámicas o partículas con transformaciones de fase inducidas por estados de tensión) incrementa su tenacidad de fractura de forma notable

Materiales compuestos de matriz polimérica: Los materiales poliméricos se caracterizan por sus buenas propiedades elásticas y resistentes específicas, fruto de su baja densidad. Presentan además una baja conductividad térmica y eléctrica junto con una buena resistencia química. La incorporación de refuerzos de carácter cerámico, tales como la fibra de vidrio o de carbono, o incluso poliméricas (Kevlar o polietileno) permite notables incrementos de las propiedades mecánicas globales, sin un incremento importante de la densidad media del material

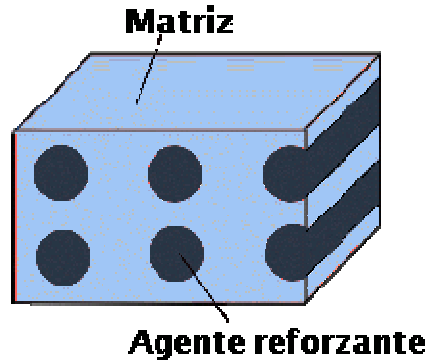


Figura 2.23 [81]

En aplicaciones estructurales, los materiales de refuerzo son los constituyentes principales que soportan las sollicitaciones mecánicas, debido a sus elevados valores de resistencia y rigidez. Análogamente, en el caso de aplicaciones electrónicas, la carga aporta las propiedades eléctricas y/o magnéticas requeridas para cada aplicación particular. La matriz por su parte, tiene la función de ligar el material de refuerzo, protegerlo del deterioro por agentes externos y asegurar una distribución estable y homogénea [82]⁵.

Producto	Componente de carbono		Otro componente		Forma y características	Aplicaciones
Plásticos reforzados con fibras de carbono (CFRP)	Refuerzo (ver materiales simples)	Fibras PAN (alta resistencia)	Matriz	Resinas termoestables	Epoxi (Bisfenol A epoxi; TetraGlicidil Metileno DiAnilina [TGMDA])	Aeroespacial (~70%) : Estructura primaria de aviones (alas, fuselaje, superficies de control, estabilizadores verticales [A310 Airbus, Boeing 777]). Cuerpos de satélites. Brazo de la lanzadera espacial. Cuerpo de paneles solares de satélites. Antenas espaciales y reflectores, etc. Material deportivo (~20%) : Raquetas de tenis y bádminton, palos de golf, cañas de pescar, esquís, partes de veleros. Automóviles : Ejes, ruedas, partes del motor. Industria : Robots, plantas químicas, instrumentación médica, cuchillas rotatorias Electricidad y calor : Disipadores electrostáticos y de calor (VGCF+polietileno) Refuerzo estructural : En láminas pueden ser usados para recubrir (y así reforzar) elementos estructurales deteriorados, como pilares de puentes o vigas.
		Fibras de mesofase de brea (alto módulo = rigidez)			Fenólica (PF) de catálisis ácida (Novolak + hexamina)	
		Fibras de poliamida (Kevlar)			Fenólica (PF) de catálisis básica (Resol)	
		Fibras PBO			Políimidas termoestables (de adición [API = p.ej. Bismaleimidas BMI (políimida tipo epoxi)] y de condensación [CPI])	
					Esteres de cianato	
					Fibras de rayón	
		Políimidas termoplásticas (LARC-TPI; NR-150-B2; Políeterimida; Políimida 2080; Amida Imida)				
		Sulfuro de Polifenileno (PPS)				
		Polietileno				
		Fibras isotropas de brea	Moléculas ordenadas	Nomex, Kevlar (enlaces amida). Polímeros que forman líquidos cristalinos		
	Xydar, Vectra (enlaces éster)					
	VGCF		Polibencimidazol (PBI)			

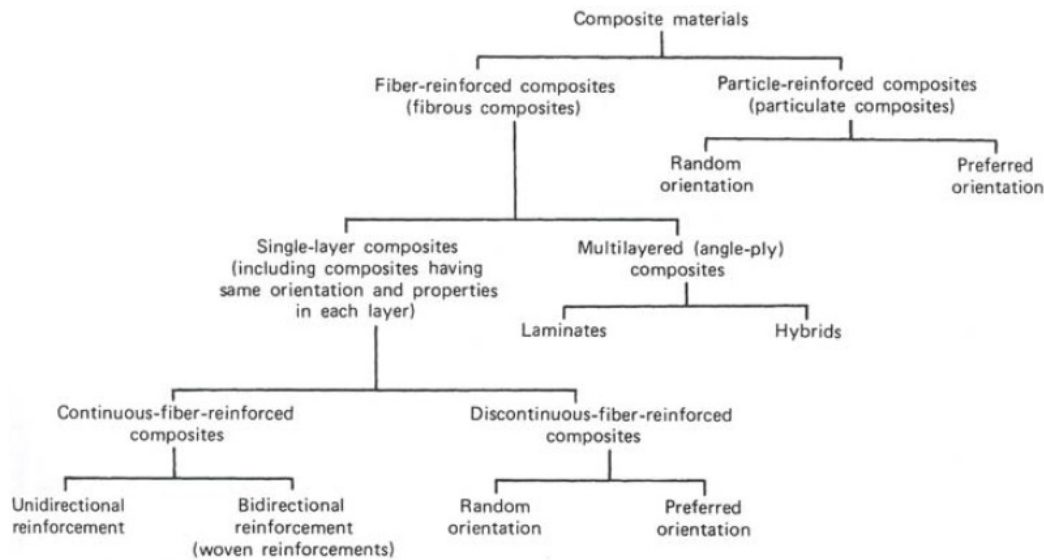


Figura 2.24

La particularidad de los materiales nanocompuestos o nanocomposites es que, al menos una de las fases dispersas en la matriz, tiene alguna de sus dimensiones de menos de 100 nm. Además, cuando esta longitud es del mismo orden o menor que una cierta longitud crítica, que define el comportamiento magnético, eléctrico, etc, las propiedades de los materiales nanométricos difieren notablemente de las encontradas en sus análogos no nanoestructurados. Es por esto que el control de las dimensiones a escala nanométrica abre un amplio abanico de posibilidades en el desarrollo de materiales compuestos con propiedades completamente nuevas [84].

Al sector aeroespacial se le puede considerar como el sector responsable del inicio del desarrollo masivo de los materiales compuestos, y es, junto con el sector aeronáutico civil y militar donde, en las dos últimas décadas, se ha llevado a cabo una mayor implantación de este tipo de materiales. Los requerimientos de peso y las extremadamente exigentes y variables condiciones de servicio a las que se ven sometidos los elementos que conforman cualquier dispositivo aeroespacial o aeronáutico, hacen que la mayoría de materiales tradicionales no sean idóneos para una gran multitud de elementos. Esto ha llevado a un paulatino aumento de estructuras, tanto en número como en responsabilidad de las mismas, realizadas en materiales compuestos. El beneficio obtenido ha sido una considerable reducción en el

peso de las aeronaves que ha permitido reducir el consumo de carburante y aumentar su capacidad de carga.

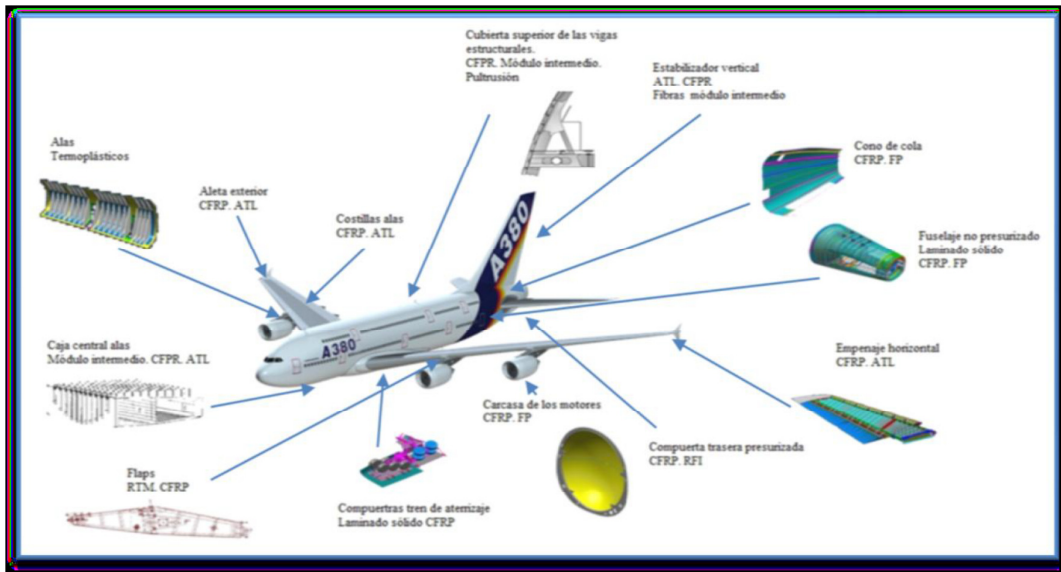


Figura 2.25. Uso de materiales compuestos en un Airbus 380 [85]

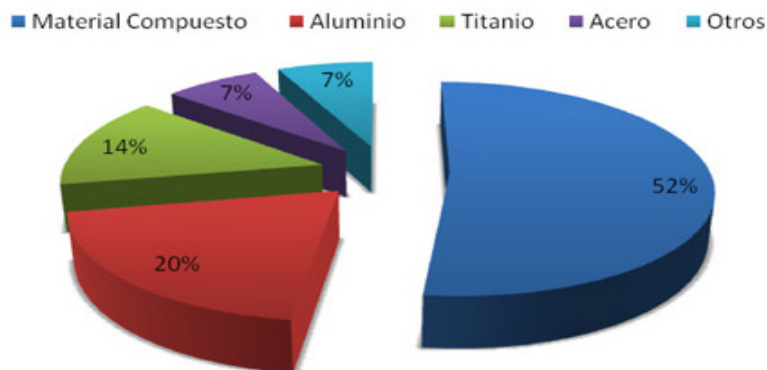


Figura 2.26. Distribución de material en peso en el Airbus A350 XWB. [86]

2.3.2. Nanocomposites poliméricos

Reforzar los polímeros con una segunda fase es una práctica habitual desde hace muchos años para mejorar las propiedades inherentes de los plásticos. Ejemplos

de esta práctica serían la obtención de composites poliméricos con fibras de carbono o de vidrio, el refuerzo con cargas inorgánicas como el SiO_2 o CaCO_3 . Sin embargo, los nanocomposites poliméricos representan una alternativa especialmente novedosa, que ha despertado una gran expectación debido a las excelentes propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, eléctricas, barrera a los gases, retardo de llama y resistencia al rayado, que se consiguen con pequeñas cantidades de nanoaditivo.

Los principales nanocomposites están formados por nanoarcillas, nanopartículas y nanotubos pero también se pueden incluir los POSS (nanopartículas que combinan segmentos orgánicos e inorgánicos en estructuras con forma de jaula), las nanofibras, los nanotubos de pared múltiple, los nanocables y los nanohilos.

La Tabla 2.3 muestra un resumen de los principales fabricantes de nanocomposites y algunas de las aplicaciones comerciales, lideradas por la industria del automóvil, que ha diseñado nanocomposites conductores para fabricar depósitos de combustible que disipen las cargas electrostáticas o piezas que puedan pintarse aplicando cargas eléctricas.

Las propiedades barrera que exhiben los nanocomposites las aprovecha la industria del envase y embalaje para fabricar botellas y films que incrementen el tiempo de vida útil de los productos alimenticios.

La industria electrónica usa los nanocomposites para diseñar condensadores a partir de films e integrarlos en circuitos, electrolitos poliméricos para baterías, microinterruptores ópticos e inteligentes y sensores.

Las nanopartículas deben tener una longitud inferior a 100 nm. Una dispersión uniforme de las nanopartículas produce una enorme superficie de contacto entre éstas y la matriz del polímero. La causa de las excepcionales cualidades que exhiben los nanocomposites es el aumento de las interacciones polímero–nanopartícula, que limitan las conformaciones que puede adoptar las cadenas del polímero. Se explicaría, por tanto, que pequeñas concentraciones de nanofases modifiquen de manera sorprendente las propiedades de los polímeros. Otra variable a tener en cuenta es la posible organización espacial de las nanofases en la matriz del polímero, que depende de la forma de las mismas, esférica, tubular (monodimensional como los nanotubos) o laminar (bidimensional como las nanoarcillas).

Compañía	Nombre comercial	Matriz	Nanofase	Características	Industria
Sabic	Noryl GTX	PPO/Nylon	CNT	Conductividad	Automóvil
Lanxess	Durethan	Poliamida	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Film para envase
Basell USA	Hifax	TPO	Nanoarcilla	Incremento de módulo, resistencia al rayado	Automóvil
Honeywell	Aegys OX	Nylon	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Botellas de cerveza, films
Hybrid Plastics	Nanoreinforced	POSS	POSS	Retardante de llama	Varias
Hyperion Catalysis	Fibril	PETG, PBT, PPS, PC, PP	CNT	Conductividad	Automóvil, electrónica
Kabelberk Eupen AG		EVA	CNT, nanoarcilla	Retardante de llama	Cables
Mitsubishi	Imperm	Nylon	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Envase alimentario
Noble Polymer	Forte	PP	Nanoarcilla	Propiedades de impacto	Automóvil
PolyOne	Nanoblend	Poliolefinas, TPO	Nanoarcillas	Propiedades barrera, impacto...	Envase, automóvil...
Putsch Kunststoffe GmbH	Elan XP	PP/PS	Nanoarcilla	Resistencia al rayado	Automóvil
RTP Company	Nanotube Compounds	Nylon, PC, HIPS, PBT, PPS, PEI...	CNT	Conductividad	Electrónica, automóvil
UBE	Ecobesta	Nylon 12	Nanoarcilla	Propiedades mecánicas	Automóvil
Yantai Haili		UHMWPE	Nanoarcilla		Tuberías resistentes a terremotos

Tabla 2.3. Proveedores de nanocomposites y aplicaciones.

Dentro de las matrices poliméricas, las resinas epoxi, como se ha mencionado anteriormente, presentan una gran versatilidad. Tienen aplicaciones en distintos sectores tecnológicos y su gran gama de estructuras químicas ha posibilitado una extensa investigación al combinarlas con nanotubos de carbono [87,88].

La incorporación de nanotubos de carbono en matrices epoxi presenta ciertas ventajas en la preparación de materiales apantallantes de la radiación electromagnética [89,90, 91]. La conductividad eléctrica de los nanotubos, el carácter crítico de su tamaño y su elevada relación de aspecto, los hacen candidatos ideales para la aplicación sobre la que versa esta tesis.

2.3.3. Nanotubos de carbono en matriz polimérica.

Estos nanocomposites de polímero reforzados con CNT aparecen descritos por primera vez en 1994 por Ajayan et al. [92]. Desde entonces, se han publicado numerosos artículos dedicados a la preparación y estudio de las propiedades mecánicas y/o eléctricas de los nuevos polímeros fabricados.

Destaca la concienzuda revisión bibliográfica realizada por Spitalsky et al. [93], donde se revisa el estado actual de la investigación de nanocomposites de matriz polimérica modificados con nanotubos de carbono. En el artículo, hacen una revisión de las técnicas empleadas para aumentar la afinidad química con las matrices de polímeros y de los métodos empleados en su fabricación. Analizan además las propiedades mecánicas y eléctricas de toda una serie de nanocomposites con distintos contenidos de nanotubos de carbono en una variedad de matrices.

2.4. Materiales utilizados

En el presente trabajo el termoestable utilizado es el producto BEPOX 1622 de la empresa GAIRESA (Valdoviño). BEPOX 1622 es un formulado epoxídico de media viscosidad y curado a temperatura media (incluso a temperatura ambiente) exenta de disolventes, de utilización en la fabricación de materiales compuestos de excelente balance de propiedades mecánicas.

Ambos componentes se presentan en forma líquida. La resina epoxídica presenta una masa molar media por debajo de los 700g/mol. El endurecedor está basado en una triamina trimetilolpropano polioxipropileno.

La relación de mezcla en peso 1^{er}/2^o componente es de 2,38/1.

Los MWCNTs presentan una pureza superior al 95 % con un diámetro externo entre 6 y 9 nm y 5 µm de longitud. El proveedor es Sigma-Aldrich. Su diámetro medio es de 6.5 nm. Los MWCNTs fueron mezclados con la resina epoxídica mediante agitación manual. La mezcla fue homogeneizada durante 2 min utilizando un homogeneizador “Heidolph DIAX 900 homogenizer”. A continuación, se incorpora el endurecedor y de nuevo la mezcla se homogeneiza durante 1 min.

2.5. Bibliografía

- [1] Metanowski, M. V. *“Compendio de nomenclatura molecular”*, Polímeros-Nomenclatura I, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, D.L. (1993)
- [2] R. J. Young, P. A. Lovell. *“Introduction to Polymers”* 2ª Ed, Ed. Chapman & Hall, London, (1991)
- [3] R. B. Prime, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2ª Ed. E. A. Turi, Edit. Academic Press, San Diego, 3, (1981), pp. 453-569. 2nd edition Academic Press, (1997), pp. 1379-1766.
- [4] B. Ellis, *“Chemistry and technology of Epoxy Resins”*, 1ª Ed., Blackie Academic and Professional., Great Britain, (1993)
- [5] C. A. May, *“Epoxy Resins. Chemistry and Technology”*, 2ª Edition, Ed. Clayton. A. May, Marcel Dekker Inc., New York, (1988).
- [6] Y. Chen, J.Y.H. Chia, Z.C. Su, T.E. Tay, V.B.C. Tan “Molecular modeling of epoxide-amine systems: Topological cure conversion limit and its influence on material properties”, *Polymer* 55(11):6124–6131 · November 2014 .
- [7] J. A. Brydson “Plastic Materials”, 5th Ed. Butter Worth-Heinemann, (1989).
- [8] www.pslc.ws
- [9] M. Goosey, M. Roth, T. Kainmuller, and W. Seiz, “Epoxy resins and their formulation” “Plastics for electronics”. Academic Publishers (1999)
- [10] Henry Lee and Kris Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw HillBook Company, (1982).
- [11] Cordech Carbonell, F.J., *“Riesgos en el empleo de resinas epoxi”*; publicación institucional de Ibermutuatur. (1999).
- [12] Kinloch et al., 1983, Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A. y Hunston D.L. (1983), *Polymer*, 24, 1341.
- [13] Ho et al., 1993, Ho T.H. y Wang Ch.S. (1993), *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 477
- [14] H. Ulrich, *Introduction to Industrial Polymers*, 2ª ed. Die Deutsche Bibliothek, Germany, (1993).
- [15] Kogoj, R., *The manufacturing process of the models for windmill wings*. 2015, Seaway Yachts, d.o.o.: Slovenia
- [16] Wang, R., et al., *Self-crosslinking epoxyacrylate copolymer with high hydroscopicity and preparation and application thereof*. Faming Zhuanli Shenqing, CN 103172785 A 20130626, 2013

- [17] Pascault, J.-P. and R.J.J. Williams, *Epoxy Polymers. New Materials and Innovations*, ed. W.-V.V.G.C. KGaA. 2010, Germany
- [18] Lisardo Núñez, M. R. Núñez, F. Fraga, J. Taboada, M. Villanueva, J. Appl. Polym. Sci., 72, 443 (1999).
- [19] J. D. Menczel and R. B. Prime "Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications", ed. John Wiley & Sons (2009).
- [20] D.W. Van Krevelen, "*Properties of Polymers*", 3^a Completely Revised Ed., Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam. (1990).
- [21] J. K. Gillham, Polym. Eng. Sci., 26, 1429 (1986)
- [22] J. M. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of modern materials*, 2^a ed., Ed. Chapman & Hall, (1991), 1, (1991)
- [23] F.W. Billmeyer, "*Textbook of Polymer Science*", 3^a Ed., Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, (1989)
- [24] Paul J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, New York, (1992).
- [25] E.A. Turi, "*Thermal Characterization of Polymeric Materials*", Academic Press, Inc, San Diego, (1997).
- [26] J. Gotro and R. Bruce Prime , "Thermosets" in Encyclopedia of Polymer Science & Technology" (3rd edition, J. Kroschwitz, ed.), John Wiley & Sons, NY (2004).
- [27] Lisardo Núñez, J. Taboada, F. Fraga, M. R. Núñez, J. Appl. Polym. Sci, 66, 1377 (1997).
- [28] Liu Z, Bai G, Huang Y, Ma Y, Du F, Li F, Guo T, Chen Y, "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites". Carbon 2007;45 (4) 821-827.
- [29] Mahmoodi M, Arjmand M, Sundararaj U, Park S, "The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection moulded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites". Carbon 2012;50(4):1455-1464.
- [30] Che RC, Zhia CY, Liang CY, Zhou XG, "Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ spinel composite". Appl Phys Lett. 2006;88(3):033105.
- [31] Yang Y, Gupta MC, Dudley KL, "Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based composites". Nanotechnology 2007;18:345701.

- [32] F. Qin and C. Brosseau, "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles". *J. Appl. Phys.* 111, 061301 (2012).
- [33] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, Y. Koga, "Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization", *Carbon* 35, 1654-1658 (1997).
- [33] Ajayan PM. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*, vol. 99(7), pp. 1787-1800 (1999).
- [34] Dresselhaus MS, Dresselhaus G y Avouris P. Eds., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Springer, Berlin; New York. (2001).
- [35] Endo M, Iijima S y Dresselhaus MS. Eds., *Carbon nanotubes*. Pergamon, Oxford; Tarrytown N.Y. (1996).
- [36] Ma P-C y Kim J-K. "Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement". CRC;Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA. (2010).
- [37] Saito R, Dresselhaus MS y Dresselhaus G. Eds., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, UK. (1998).
- [38] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, Spain, L., Goldberg, H.A, "Graphite Fibres and Filaments", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1988).
- [39] J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, K.J. Hüttinger. "Carbon Fibers Filaments and Composites", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Netherlands, 1990.
- [40] N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo, J.I. Villacampa, E. Sánchez Blas, A. Monzón. "Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono: Aspectos básicos y métodos de producción". *Ingeniería Química* 417, (2004) 200-208
- [41] MONTHIOUX M y KUZNETSOV V. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, vol. 44(9), pp. 1621-1623 (2006).
- [42] RADUSHKEVICH LV y LUKYANOVICH VM. O strukture ugliroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugliroda na zeleznom kontakte. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 26, pp. 88-95 (1952).
- [43] OBERLIN A, ENDO M y KOYAMA T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, vol. 32(3), pp. 335-349 (1976).
- [44] KROTO HW, HEATH JR, O'BRIEN SC, CURL RF y SMALLEY RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, vol. 318, pp. 162-163 (1985).

- [45] KADISH K y RODNEY SR. Eds., *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. Wiley-Interscience, New York. (2000).
- [46] Piskoti, C. Yarger, J. and Zettl, A. *A new carbon solid, C₃₆* *Nature* **393**, 771 (1998)
- [47] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol. 354(6348), pp. 56-58 (1991).
- [48] BETHUNE DS, KLANG CH, DE VRIES MS, GORMAN G, SAVOY R, VAZQUEZ J y BEYERS R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, vol. 363(6430), pp. 605-607 (1993).
- [49] IJIMA S y ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, vol. 363(6430), pp. 603-605 (1993).
- [50] Menéndez Díaz, J. Angel; “El Carbón en la Vida Cotidiana: De la Pintura Rupestre Al Ascensor Espacial”. ISBN: 9781479386086, (2012)
- [51] GEIM AK y NOVOSELOV KS. The rise of graphene. *Nature Materials*, vol. 6(3), pp. 183-191 (2007).
- [52] XIA Y, YANG P, SUN Y, WU Y, MAYERS B, GATES B, YIN Y, KIM F y YAN H. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, vol. 15(5), pp. 353-389 (2003).
- [53] M. Daenen, R.D. de Fouw , B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden, “The Wondrous World of Carbon Nanotubes: a review of current carbon nanotubes technologies”; Eindhoven University of Technology, (2003)
- [54] LEBEDKIN S. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization. *Carbon*, vol. 40(3), pp. 417-423 (2002).
- [55] DAILLY A, YIM JWL, AHN CC, MIURA E, YAZAMI R y FULTZ B. Purification of carbon single-wall nanotubes by potassium intercalation and exfoliation. *Applied Physics A*, vol. 80, pp. 717-722 (2004).
- [56] GREGAN E, KEOGH S, MAGUIRE A, HEDDERMAN T, NEILL L, CHAMBERS G y BYRNE H. Purification and isolation of SWNTs. *Carbon*, vol. 42(5-6), pp. 1031-1035 (2004).
- [57] LI Y, ZHANG X, LUO J, HUANG W, CHENG J, LUO Z, LI T, LIU F, XU G, KE X, LI L y GEISE HJ. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments. *Nanotechnology*, vol. 15(11), pp. 1645-1649 (2004).
- [58] MOON J-M, AN KH, LEE YH, PARK YS, BAE DJ y PARK G-S. High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105(24), pp. 5677-5681 (2001).

- [59] TAN S, GOAK J, HONG S y LEE N. Purification of single-walled carbon nanotubes using a fixed bed reactor packed with zirconia beads. *Carbon*, vol. 46(2), pp. 245-254 (2008).
- [60] THIÊN-NGA L, HERNADI K, LJUBOVIĆ E, GARAJ S y FORRÓ L. Mechanical purification of single-walled carbon nanotube bundles from catalytic particles. *Nano Letters*, vol. 2(12), pp. 1349-1352 (2002).
- [61] WEI L, WANG B, WANG Q, LI L-J, YANG Y y CHEN Y. Effect of centrifugation on the purity of single-walled carbon nanotubes from MCM-41 containing cobalt. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112(45), pp. 17567-17575 (2008).
- [62] SALVETAT-DELMOTTE J-P y RUBIO A. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. *Carbon*, vol. 40(10), pp. 1729-1734 (2002).
- [63] Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M. E., and Haddon, R. C., *Accounts of Chemical Research*, 35, (12), (2002)
- [64] SINNOTT SB, SHENDEROVA OA, WHITE CT y BRENNER DW. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations. *Carbon*, vol. 36(1-2), pp. 1-9 (1998).
- [65] YAKOBSON BI y AVOURIS P. Mechanical properties of carbon nanotubes, in *Carbon Nanotubes*. vol. 80, DRESSSELHAUS, MS, DRESSSELHAUS, G, y AVOURIS, P, Eds., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, pp. 287-327.
- [66] GAO G, ÇAĞIN T y GODDARD WA. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, vol. 9(3), pp. 184-191 (1998).
- [67] HERNÁNDEZ E, GOZE C, BERNIER P y RUBIO A. Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes. *Physical Review Letters*, vol. 80(20), pp. 4502-4505 (1998).
- [68] YU M-F, LOURIE O, DYER MJ, MOLONI K, KELLY TF y RUOFF RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, vol. 287(5453), pp. 637-640 (2000).
- [69] BERBER S, KWON Y-K y TOMÁNEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, vol. 84(20), pp. 4613-4616 (2000).
- [70] PANG LSK, SAXBY JD y CHATFIELD SP. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97(27), pp. 6941-6942 (1993).
- [71] THOSTENSON ET, LI C y CHOU T-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, vol. 65(3-4), pp. 491-516 (2005).

- [72] SAITO R, FUJITA M, DRESSELHAUS G y DRESSELHAUS M. Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Physical Review B*, vol. 46(3), pp. 1804-1811 (1992).
- [73] ORMSBY JL y KING BT. Clar valence bond representation of π -bonding in carbon nanotubes. *The Journal of organic chemistry*, vol. 69(13), pp. 4287–4291 (2004).
- [74] ODOM TW, HUANG J-L, KIM P y LIEBER CM. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 62-64 (1998).
- [75] OUYANG M, HUANG J-L y LIEBER CM. Scanning tunneling microscopy studies of the one-dimensional electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 53(1), pp. 201-220 (2002).
- [76] WILDÖER JWG, VENEMA LC, RINZLER AG, SMALLEY RE y DEKKER C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 59-62 (1998).
- [77] MIZUNO K, ISHII J, KISHIDA H, HAYAMIZU Y, YASUDA S, FUTABA DN, YUMURA M y HATA K. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106(15), pp. 6044-6047 (2009).
- [78] Jose L. Mesa Rueda, "Materiales compuestos (composites)", Ed. EKER, 2006.
- [79] J. L. Gonzáles Díez, "Materiales Compuestos", Fondo Editorial de Ingeniería Naval, 1995
- [80] Juan José Viladoms Weber, "Análisis de las propiedades de los materiales compuestos sometidos a tensión o reflexión", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Mecánica, UDLAP, 2003.
- [81] Bhagwan D. Agarwal, Lawrence J. Brotman, and K. Chandrashekhara, "Analysis and performance of fiber composites". John Wiley & Sons, 2006
- [82] Santiago Poveda Martínez, "Lecturas Complementarias: Materiales Compuestos", Ingeniería Gráfica: Metodologías de Diseño para Proyectos, Universidad Politécnica de Madrid.
- [83] Gregorio Marbán, Conchi Ania, Boletín Grupo Especializado del Carbón, N° 9, art.1, (2008)
- [84] Fernando Palacio Parada, "Nanomateriales".
http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales_alta.pdf. Accedido en enero de 2016.

- [85] Hinrichsen Jens, "Airbus A380: Vertical Tailplane". Praxis-Seminar Luftfahrt, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, DGLR, VDI Hamburg, April 10th, 2003.
- [86] www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/101182-Tecnologias-para-el-taladrado-de-materiales-aeronauticos-avanzados.html
- [87] Qing Y, Zhou W, Luo F, Zhu D, "Epoxy-silicone filled with multi-walled carbon nanotubes and carbonyl iron particles as a microwave absorber". *Carbon* 2010, 48(14):4074-4080.
- [88] Feng QP, Yang JP, Fu SY, Mai YW, "Synthesis of carbon nanotube/epoxy composite films with a high nanotube loading by a mixed curing-agent assisted layer-by-layer method and their electrical conductivity". *Carbon* 2010, 48(7):2057-2062.
- [89] Guadagno L, De Vivo B, Di Bartolomeo A, Lamberti P, Sorrentino A, Tucci V, Vertuccio L, Vittoria V, "Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites". *Carbon* 2011, 49(6):1919-1930.
- [90] Kim YJ, Shin TS, Choi HD, Kwon JH, Chung Y, Yoon HG, "Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites". *Carbon* 2005, 43(1):23-30.
- [91] Li N, Huang Y, Du F, He X, Lin X, Gao H, Ma Y, Li F, Chen Y, Eklund PC, "Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites". *Nano Lett* 2006, 6(6):1141-1145.
- [92] AJAYAN PM, STEPHAN O, COLLIEX C y TRAUTH D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—Nanotube composite. *Science*, vol. 265(5176), pp. 1212-1214 August 26, 1994 (1994).
- [93] SPITALSKY Z, TESIS D, PAPAGELIS K y GALIOTIS C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, vol. 35(3),

CAPÍTULO 3

Capítulo 3. Técnicas Experimentales

3.1. Análisis Dieléctrico

3.1.1. Análisis Dieléctrico. Introducción teórica

El Análisis Dieléctrico (DEA) mide los cambios en las propiedades de un polímero como respuesta a la aplicación de un campo eléctrico periódico (variable con el tiempo). Complementa perfectamente las otras técnicas de análisis térmico identificando las transiciones en las propiedades eléctricas del material [1].

Detecta las propiedades dieléctricas (permitividad, factor de pérdida y conductividad, la transición vítrea, transiciones secundarias, fenómenos reológicos como mínimos de viscosidad, polimerización y entrecruzamiento, relajaciones dipolares, y conductividad iónica) [2].

Una de sus principales ventajas frente a las demás técnicas es que cubre un rango de frecuencias de trabajo mucho más amplio. Y, sobre todo, cabe destacar su extrema sensibilidad a los pequeños cambios que se producen en las propiedades de los materiales, transiciones que no se pueden detectar con otras técnicas [3]³.

En especial, el DEA complementa muy bien al Análisis Dinamomecánico (DMA) en la caracterización de los movimientos internos en los polímeros. Ambos tipos de experimentos son capaces de detectar relajaciones viscoelásticas en las que se observa la misma relación entre la frecuencia y la temperatura. Pero solamente las relajaciones que implican reorientaciones de los dipolos¹ bajo un campo oscilante se ven dieléctricamente.

Debido a que el campo eléctrico interacciona directamente con los dipolos en un material, el DEA en ocasiones, tiende a ser más sensible a los movimientos locales

¹ Un *dipolo* es un enlace químico que tiene una distribución no balanceada de carga en una molécula. Una parte es parcialmente negativa y la otra parcialmente positiva. Los dipolos permanentes existen en ausencia de un campo eléctrico aplicado, y son causados por las diferencias en electronegatividad de los átomos ligados (por ejemplo, el enlace carbonilo $C=O$, $C-N$).

Los dipolos inducidos son aquellos que se crean al aplicar el campo eléctrico, el cual ocasiona la redistribución de los electrones compartidos entre los átomos ligados con negatividad similar.

mientras que el DMA muestra sus señales más fuertes para relajaciones como la transición vítrea, que implica cantidades relativamente grandes de materia.

El análisis dieléctrico es una de las pocas técnicas capaces de seguir la transformación completa de un termoestable, desde el paso de una resina de alto peso molecular a un sólido (red de peso molecular infinito [2]).

Las medidas dieléctricas se realizan situando una muestra del material que va a ser estudiado entre dos electrodos de oro, entre los cuales se aplica un voltaje que va a depender del tiempo, y se mide la corriente resultante. El voltaje aplicado va a producir un campo eléctrico en la muestra, en respuesta, a dicho voltaje, la muestra puede polarizarse eléctricamente e incluso conducir carga neta desde un electrodo al otro. La relación entre el voltaje aplicado y la corriente producida es lo que se conoce como admitancia.

El campo creado al aplicar un voltaje sinusoidal produce una polarización sobre la muestra, produce una oscilación con la misma frecuencia que éste, pero desfasada un ángulo θ . El ángulo de desfase se mide también comparando el voltaje aplicado con la corriente medida [4].

La interpretación de las medidas dieléctricas supone que el comportamiento de la muestra puede ser representado por una admitancia *lineal e independiente del tiempo* [5].

La condición de linealidad implica que la relación entre el voltaje aplicado y la corriente producida por dicho voltaje siguen una relación proporcional. Si una muestra tiene un comportamiento lineal, la intensidad depende proporcionalmente de la magnitud del voltaje aplicado. Todas las experiencias dieléctricas dejan de ser fiables para campos eléctricos del orden de 10^6 V/cm. Sin embargo para campos eléctricos cuyos valores están 5 ó 6 ordenes de magnitud por debajo de dicho valor, Coln [6]⁶ ha demostrado que no existen efectos no lineales para resinas epoxi en estado líquido antes del proceso de curado. Nuestras medidas se van a realizar con valores del campo eléctrico de pocos voltios y por lo tanto podemos suponer que el comportamiento de la muestra puede considerarse lineal [5].

Sin embargo para la condición de invarianza temporal debemos decir que, estrictamente hablando, la admitancia medida es dependiente del tiempo. A pesar de ello, los modelos usados suponen la no dependencia temporal. La justificación de ello radica en el hecho de que las propiedades de la muestra varían insignificamente durante el intervalo requerido para realizar una única medida. Por lo tanto, la frecuencia del voltaje aplicado no debe ser menor de 0,1 Hz [5]. En nuestros experimentos, las frecuencias utilizadas van a ser superiores a este límite.

La admitancia está directamente relacionada con dos características fundamentales de un material - conductancia y capacitancia – en función del tiempo, temperatura y frecuencia.

La capacitancia (C) y la conductancia (1/R) se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$C(\text{faradios}) = \frac{I_{\text{medida}}}{V_{\text{aplicada}}} \frac{\sin \theta}{2\pi f} \quad [3.1]$$

$$1/R(\text{mhos}) = \frac{I_{\text{medida}}}{V_{\text{aplicada}}} \cos \theta \quad [3.2]$$

donde:

R = resistencia (ohmios).

I = corriente.

V = tensión.

f = frecuencia aplicada (Hertzios)

θ = desplazamiento del ángulo de fase.

Según la figura 3.1

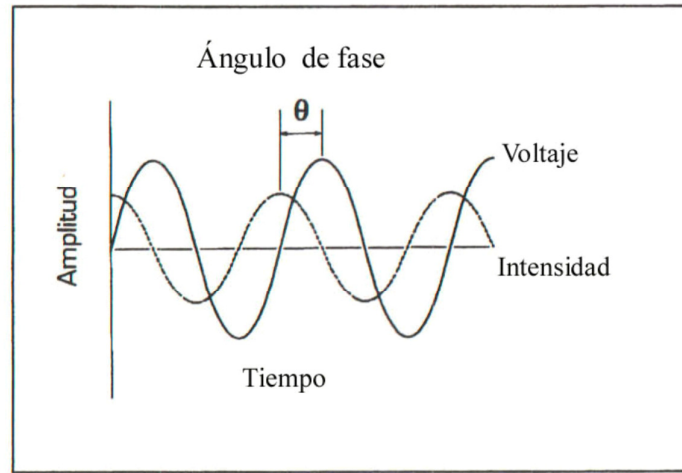


Figura 3.1 Voltaje e intensidad frente al tiempo.

La naturaleza capacitiva de un material es la habilidad de éste para almacenar carga eléctrica y la naturaleza conductiva es la habilidad para transferirla. Aunque estas propiedades eléctricas ya son de gran importancia en sí mismas, se puede decir que lo son más aún ya que están directamente relacionadas con la actividad molecular (cinética química, reología y movilidad molecular).

Los datos experimentales se presentan en términos de la constante dieléctrica compleja, definida como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad [3.3]$$

donde ϵ' es la permitividad real (referida a ϵ_0), ϵ'' es el factor de pérdidas (también referida a ϵ_0), y ϵ_0 es la permitividad absoluta en el vacío (8.85×10^{-12} F/m).

La disipación se expresa como:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad [3.4]$$

donde

δ es el ángulo de fase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida (ver figura 3.2).

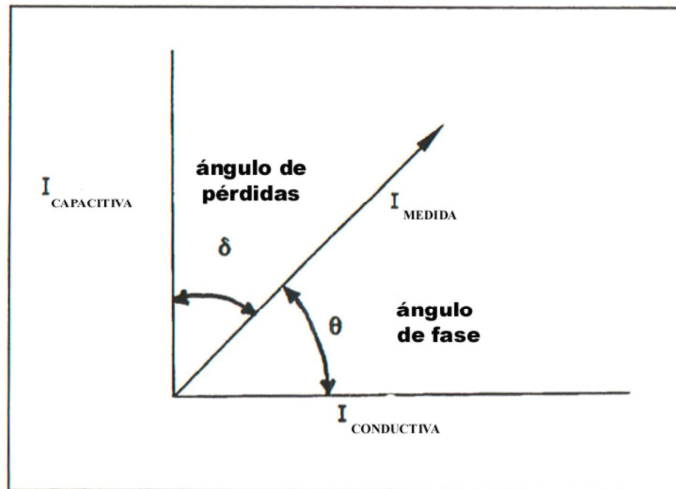


Figura 3.2. Desfase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida

Experimentalmente se registran los valores de la permitividad real ϵ' e imaginaria ϵ'' , y son calculados la conductividad iónica σ y el factor de disipación $\tan \delta$.

ϵ' , ϵ'' y $\tan \delta$ son adimensionales. La conductividad iónica tiene dimensiones de mhos/cm, i.e., (ohm-cm)⁻¹.

ϵ' es proporcional a la capacitancia y ϵ'' es proporcional a la conductancia. σ deriva de la medida de ϵ'' .

La permitividad ϵ' y el factor de pérdida ϵ'' nos proporcionan ambos información sobre el movimiento molecular. ϵ' es una medida del alineamiento de los dipolos, mientras que ϵ'' representa la energía que se necesita para alinear los dipolos y mover los iones.

Se puede decir que, tanto ϵ' como ϵ'' , tienen dos aportaciones bien diferenciadas:

$\epsilon' = (\text{permitividad debida a los dipolos inducidos}) + (\text{permitividad debida a la alineación de los dipolos})$

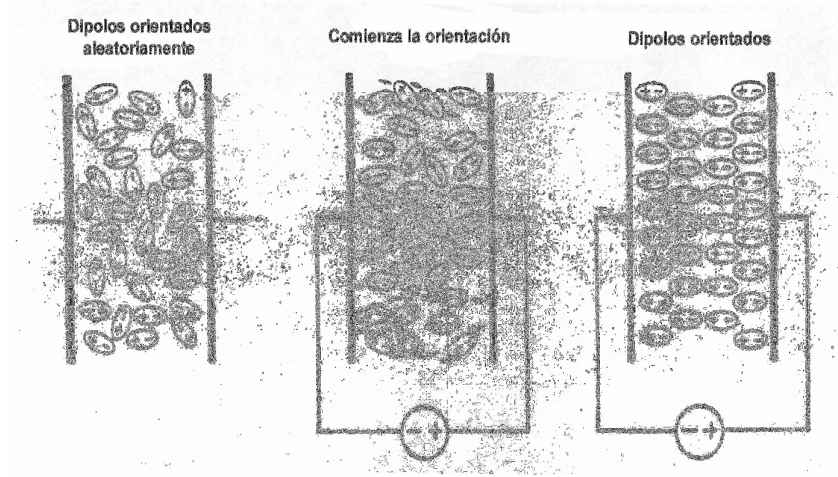


Figura 3.3. Orientación de los dipolos bajo la acción de un campo eléctrico

$\epsilon'' = (\text{factor de pérdidas del dipolo}) + (\text{transmisión iónica})$

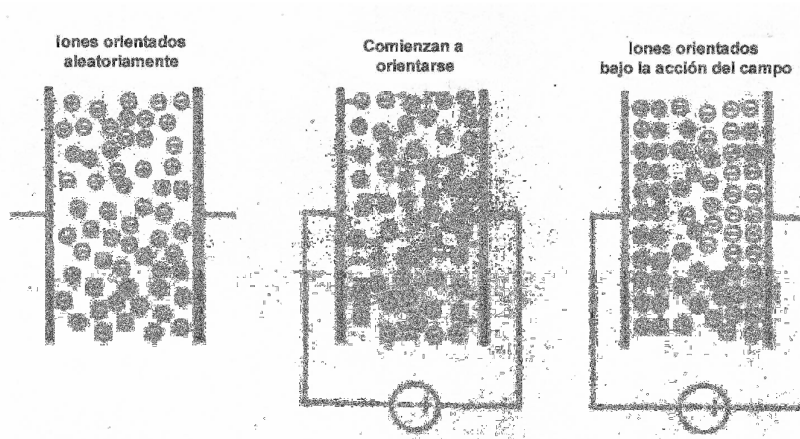


Figura 3.4. Orientación de los iones bajo la acción de un campo eléctrico

Las ecuaciones de Debye clásicas relacionan ϵ' y ϵ'' con la frecuencia del campo alterno de la siguiente forma:

$$\epsilon' = \epsilon_u + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad [3.5]$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} + \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \quad [3.6]$$

donde:

ϵ_u = permitividad no relajada (contribuyen únicamente las polarizaciones atómica y electrónica).

ϵ_r = permitividad relajada (contribuyen las polarizaciones atómica, electrónica y dipolar).

τ = tiempo de relajación molecular.

σ = conductividad iónica.

ϵ' presenta valores pequeños en polímeros a baja temperatura, esto es, por debajo de las transiciones térmicas, debido a que las moléculas se encuentran inmovilizados en el estado vítreo y los dipolos no pueden moverse para alinearse al campo eléctrico. Por otro lado, y por la misma razón, ϵ' es baja en resinas extremadamente entrecruzadas.

ϵ'' como se ha comentado, está directamente relacionada con la conductividad iónica. Para sistemas ya curados, esta no es significativa mientras el polímero no alcance temperaturas muy por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g). Por lo tanto ϵ'' representa la energía que se requiere para alinear los dipolos por debajo y en un rango determinado (de 50 a 100° C) por encima de la T_g .

3.1.2 Modelo de Debye

Los materiales responden a la aplicación de un campo eléctrico de dos modos por lo menos: Una respuesta instantánea (ϵ_i), y una dependiente del tiempo ($\epsilon(t)$). El modo instantáneo, el cual ocurre a tiempos muy pequeños o a frecuencias muy altas, se considera que está en la misma región que el límite superior de la longitud de onda de la polarización óptica. En otras palabras, el límite superior de la frecuencia para el proceso de polarización del campo eléctrico se extrapola al cuadrado del índice de refracción medido en la región infrarroja [7]. Por consiguiente, esta parte del proceso de polarización involucra todos los movimientos Brownianos asociados con los desplazamientos atómicos y electrónicos del material. En general, el proceso de polarización a altas frecuencias, P_i , viene dado por la ecuación de Clausius-Mossotti:

$$P_i = \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} \frac{M}{\rho} \quad \text{con } \varepsilon_i = n_i^2 \quad [3.7]$$

En esta ecuación, ε_i es la constante dieléctrica a muy altas frecuencias, n_i^2 es el cuadrado del índice de refracción en las mismas condiciones, M es el peso molecular, y ρ es la densidad.

La parte de la polarización dependiente del tiempo viene dada por la interacción de los dipolos permanentes del material, μ , con el campo eléctrico aplicado, \vec{E} . El momento dipolar está relacionado con la distribución de carga de la molécula. Cualquier asimetría en la distribución sugiere la existencia de un pequeño desplazamiento de los centros de carga positivos y negativos. La separación entre las cargas, multiplicada por la carga se define como el momento dipolar.

La energía de interacción, U_i , del momento dipolar con un campo eléctrico aplicado viene dado por el producto escalar negativo de los dos vectores:

$$U_i = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \cos \theta \quad [3.8]$$

donde

θ es el ángulo existente entre los dos vectores.

Hay que hacer notar que la traslación de los momentos dipolares (realmente de los dipolos manteniendo θ constante) no tiene efecto en la energía de interacción del material. El único factor que la reduce es la rotación del momento dipolar. Debido a esto, existe la tendencia de dichos momentos dipolares a rotar y orientarse en la dirección del campo eléctrico para minimizar la energía del material utilizando los movimientos brownianos siempre presentes. Esta orientación produce la existencia de un momento dipolar neto en la dirección del campo eléctrico.

El momento dipolar promedio, $\bar{\mu}$, en la dirección del campo eléctrico, puede ser calculado mediante mecánica estadística usando las estadísticas de Maxwell-Boltzmann [9].

Dicho momento dipolar promedio viene dado por:

$$\bar{\mu} = \frac{A \int_0^\pi \{\mu \cos \theta \exp(U_i / kT)\} 2\pi \sin \theta d\theta}{A \int_0^\pi \{\exp(U_i / kT)\} 2\pi \sin \theta d\theta} \quad [3.9]$$

donde

A es la constante de normalización,

$\pi \cdot \sin \theta \cdot d\theta$ mide el elemento de volumen geométrico que contiene un dipolo con una orientación, en ausencia de campo, que viene representada por θ ,

k es la constante de Boltzmann,

y T es la temperatura absoluta.

La expansión del exponente en serie de Taylor nos lleva a que:

$$\exp\left\{\frac{\mu E}{kT}\right\} \cong 1 + \frac{\mu E}{kT} + \dots + \frac{1}{n!} \left\{\frac{\mu E}{kT}\right\}^n + \dots \quad [3.10]$$

El 2º término de esta ecuación presenta valores de 10^{-5} , el siguiente de 10^{-10} . Tomando este resultado y después de una serie de argumentos estadísticos y electrostáticos, Debye [10] fue capaz de demostrar que la constante dieléctrica en el equilibrio, ϵ_e , cumple:

$$\frac{\epsilon_e - 1}{\epsilon_e + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha_0 + \frac{4\pi N_A}{9kT} \mu^2 \quad [3.11]$$

donde M es el peso molecular, d es la densidad de los grupos dipolares, y N_A es el número de Avogadro. Una de las hipótesis es que cada molécula tiene un momento dipolar permanente μ y una polarizabilidad α_0 . Esta ecuación expresa el concepto de que existen dos respuestas del material al campo eléctrico externo. Una es debida a la polarizabilidad y la otra es debida al momento dipolar eléctrico de las moléculas en cuestión.

Debye, por lo tanto, consideró que la orientación del momento dipolar venía restringida por un factor de fricción debido a la naturaleza de la estructura local. En otras palabras, el ambiente local produce que la orientación sea dependiente del tiempo pero no evita que los dipolos se orienten eventualmente respecto al campo

eléctrico. Por esta razón, el término de fricción determina la respuesta o tiempo de relajación de la reacción del dipolo al campo eléctrico.

Teniendo esto en cuenta, Debye [10] demostró que:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - 1}{\varepsilon^*(\omega) + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha_0 + \frac{4\pi N_A \mu^2}{9kT} (1 + i\omega\tau)^{-1} \quad [3.12]$$

donde la cantidad $\varepsilon^*(\omega)$ es una medida de la respuesta del material al campo eléctrico variable. La frecuencia de dicho campo está representada por ω . Y el tiempo de relajación del material τ está relacionado con el factor de fricción interno.

Esta expresión conlleva un cambio instantáneo en la polarización seguido por una respuesta dependiente del tiempo. La magnitud de la respuesta instantánea viene dada por α_0 , y la de la respuesta dependiente del tiempo por μ^2 (el cuadrado del momento dipolar efectivo del material). El tiempo de relajación, τ , determina la respuesta del material a la frecuencia ω del campo eléctrico aplicado [7]. Por ejemplo, cuando la frecuencia es muy alta respecto al tiempo de relajación, el producto de las dos magnitudes es mucho mayor que uno ($\omega\tau \gg 1$) y la contribución dipolar desaparece, contribuyendo sólo el proceso de polarización. En el caso de frecuencias muy bajas ($\omega\tau \ll 1$) ocurre lo contrario.

La ecuación anterior puede ser transformada, después de algunas manipulaciones e introduciendo definiciones de α , ε_u , ε_r y tiempo de relajación τ_0 para llegar a:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_u}{\varepsilon_r - \varepsilon_u} = (1 + i\omega\tau_0)^{-1} \quad [3.13]$$

Las partes real e imaginaria de $\varepsilon^*(\omega)$ de esta ecuación pueden ser separadas después de algunas manipulaciones algebraicas para conseguir, para $\varepsilon'(\omega)$:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_u}{1 + X^2} \quad [3.14]$$

y, para la parte imaginaria o de pérdidas, $\varepsilon''(\omega)$:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{X(\varepsilon_r - \varepsilon_u)}{1 + X^2} \quad [3.15]$$

donde

$$X = \frac{\varepsilon_u + 2}{\varepsilon_r} \omega \tau \quad [3.16]$$

y

$$\tau_0 = \frac{X}{\omega} = \frac{\varepsilon_r + 2}{\varepsilon_u + 2} \tau \quad [3.17]$$

En estas expresiones, un tiempo de relajación macroscópico, τ_0 , ha sido relacionado con el tiempo de relajación molecular, τ , a través de las magnitudes de los procesos de relajación (ε_r y ε_u). Esta expresión muestra que el tiempo de relajación molecular depende de la constante dieléctrica. Se puede calcular $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ para un rango de frecuencias y representar una magnitud frente a la otra (Figura 3.5).

Aunque pocos materiales tienen un comportamiento dipolar simple, este modelo nos permite describir cualitativamente bastantes resultados experimentales.

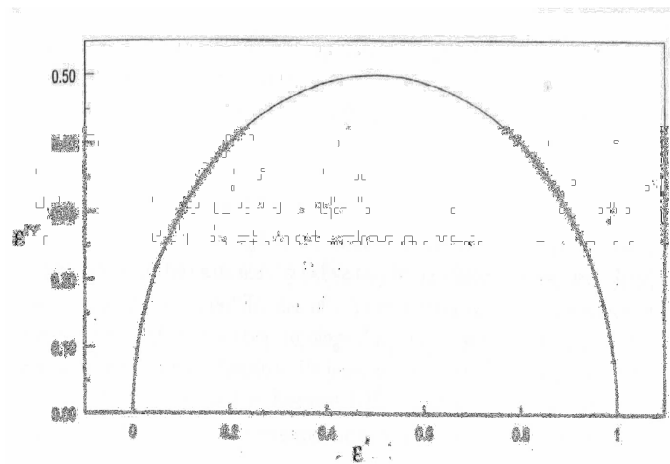


Figura 3.5. Diagrama de Argand de la expresión postulada por Debye

3.1.3. Correcciones empíricas al modelo de Debye

Para aproximar mejor los resultados experimentales con los teóricos se han propuesto diferentes correcciones empíricas que modifican la ecuación de Debye, siendo las más destacables las fórmulas de Cole-Cole [12], Cole- Davison [11] y Havriliak-Negami [12,13]

Cole y Cole revisaron el modelo de Debye para una serie de líquidos polares y descubrieron que muchos de ellos podrían ser representados por un semicírculo cuyo centro estuviese por debajo del eje real (Figura 3.6):

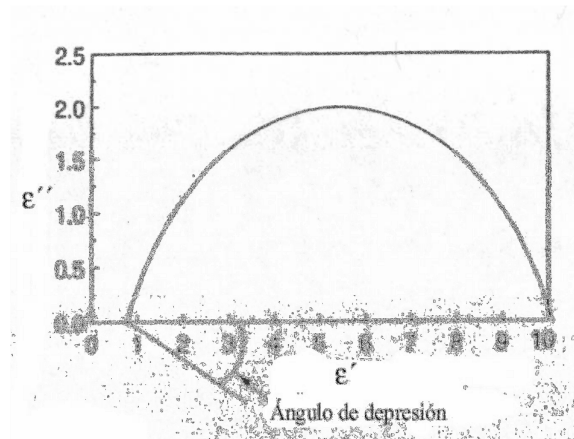


Figura 3.6. Representación de Argand de la ecuación postulada por Cole-Cole

La ecuación introducida por Cole-Cole es:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_u}{\epsilon_r - \epsilon_u} = \{1 + i\omega\tau_0\}^{1-a} \quad [3.18]$$

Esta ecuación fue deducida de argumentos estrictamente geométricos y usada con éxito para representar los datos de relajación de multitud de materiales polares. Como se puede observar en el caso particular de $a = 0$ el resultado es la ecuación de Debye. Este parámetro a está relacionado con el ángulo de depresión que se observa en la figura anterior. Para $a = 1$ el ángulo es de 0° y para $a = 0$ el ángulo es de 90° .

En otro estudio, Davison y Cole [11] encontraron otro grupo de líquidos polares cuyos datos experimentales podrían no estar representados por la ecuación anterior sino por otra ecuación:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_u}{\varepsilon_r - \varepsilon_u} = \{1 + i\omega\tau_0\}^{-b} \quad [3.19]$$

Esta ecuación también se convierte en la relación de Debye, pero en este caso cuando $b = 1$. Este modelo es útil cuando los diagramas de medidas son asimétricos (asimetría en forma de pera) (Figura 3.7). El modelo de Debye (simétrico) es un caso particular del modelo de Cole-Davison (asimétrico).

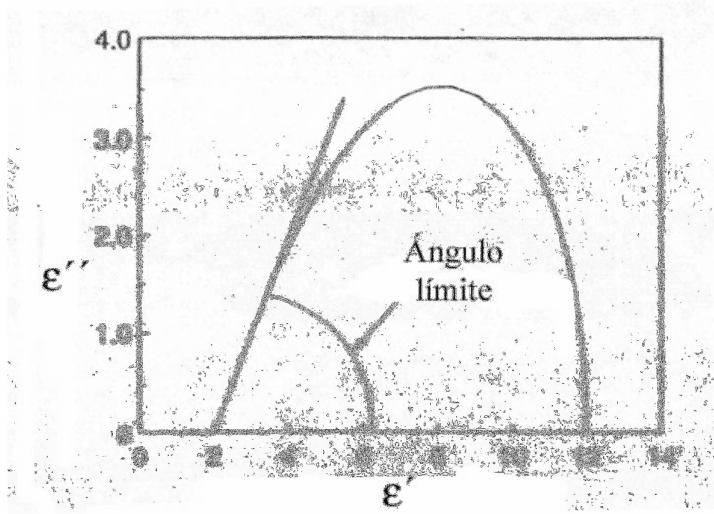


Figura 3.7. Simetría en forma de “pera”

A su vez Havriliak y Negami [12,13], analizando datos de relajación de una serie de polímeros encontraron otra ecuación que podía ajustar dichos datos:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_u}{\varepsilon_r - \varepsilon_u} = \{1 + (i\omega\tau_0)^{1-a}\}^b \quad [3.20]$$

Esta ecuación es una combinación de las fórmulas de Cole-Cole y Cole-Davison. En efecto, cuando $a = 0$ y $b = 1$, se obtiene la ecuación de Debye.

Es necesario indicar aquí, que la teoría desarrollada por Debye, supone un único tiempo de relajación ya que trabaja con momentos dipolares medios. Debido a

que los materiales poliméricos que son relativamente complejos presentan distintos tipos de dipolos y por lo tanto de momentos dipolares, existirá una función de distribución de tiempos de relajación con un valor medio y un valor principal. Este es uno de los motivos ulteriores por los que se utilizan estas correcciones empíricas al modelo de Debye.

En el caso de la ecuación postulada por Havriliak-Negami, el parámetro a está directamente relacionado con la anchura de la función de distribución de tiempos de relajación. Cuando $a=0$, dicha función de distribución es una delta de Dirac y el tiempo de relajación presenta un único valor. A valores de a mayores, la función de distribución se dispersa en un rango de valores de tiempos de relajación mayor cuanto más se aproxime el parámetro a a la unidad. El parámetro b , a su vez, está relacionado con la simetría de la distribución. Da idea de la posible separación entre el valor del tiempo de relajación medio y el máximo. Cuando $b=1$, la función de distribución es simétrica y por lo tanto esos dos tiempos coinciden.

A la hora de ajustar la ecuación de Havriliak-Negami a los valores experimentalmente obtenidos, deberemos separar la ecuación [3.20] en su parte real e imaginaria. Esto viene detallado en multitud de libros [7] por lo que únicamente los limitaremos a dar las expresiones para ϵ' y ϵ'' .

$$\epsilon'(w) = \epsilon_u + (\epsilon_r - \epsilon_u) \frac{\cos b\Phi}{\{1 + 2(w\tau_0)^{1-a} \sin \frac{1}{2}\pi a + (w\tau_0)^{2(1-a)}\}^{b/2}} \quad [3.21]$$

$$\epsilon''(w) = (\epsilon_r - \epsilon_u) \frac{\sin b\Phi}{\{1 + 2(w\tau_0)^{1-a} \sin \frac{1}{2}\pi a + (w\tau_0)^{2(1-a)}\}^{b/2}} \quad [3.22]$$

donde

$$\Phi = \arctg \left[\frac{(w\tau_0)^{1-a} \cos \frac{1}{2}\pi a}{\{1 + (w\tau_0)^{1-a} \sin \frac{1}{2}\pi a + (w\tau_0)^{2(1-a)}\}^{b/2}} \right]$$

de esta forma, ajustando los pares de datos (ϵ', w) y (ϵ'', w) mediante las ecuaciones [3.21] y [3.22] obtenemos los parámetros característicos del sistema; ϵ' , ϵ'' , τ_0 , a y b .

3.1.4. Factores que influyen en el modelo de Debye y en sus correcciones empíricas.

Hasta ahora se ha descrito una teoría macroscópica que señala el comportamiento de las relajaciones dieléctricas simples, pero hemos de tener en cuenta la influencia de otros factores como la conductividad del material y la distribución de tiempos de relajación.

En el caso de que el material tenga, a una cierta temperatura, una cantidad apreciable de conducción debida a la movilidad de las cargas libres, se ha de añadir a la ecuación de ϵ^* un término directamente proporcional a la conductividad σ .

El efecto provocado por la conductividad es bastante más importante en frecuencias bajas que en altas (como puede apreciarse en la figura 3.8 ya que las frecuencias bajas se concentran en la parte derecha de la figura y las altas en la izquierda). Esto es debido a que el término añadido es inversamente proporcional a la frecuencia ω [5].



Figura 3.8. Efecto de la conductividad $\sigma_a < \sigma_b < \sigma_c < \sigma_d$.

También se comprueba experimentalmente que el comportamiento dipolar muestra una separación del círculo de Cole-Cole para frecuencias altas [5]. Este hecho supone que hay una distribución de tiempos de relajación a lo largo de una misma relajación dipolar (Figura 3.9).

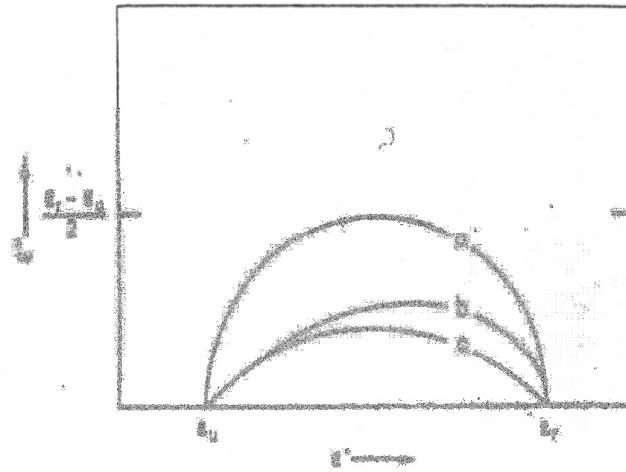


Figura 3.9 Diagrama de Argand de materiales que presentan una distribución de tiempos de relajación.

3.1.5. Ecuaciones generales utilizadas en el análisis dieléctrico.

En el dominio de temperaturas, y dependiendo del tipo de transición, son frecuentemente utilizadas las ecuaciones de Arrhenius [3.23] y Vogel [14] [3.24].

$$\omega = \omega_0 e^{-E_a/RT} \quad [3.23]$$

$$\omega = A e^{-B/T-T_0} \quad [3.24]$$

donde

ω_0 es una frecuencia de referencia,

E_a es la energía de activación aparente del proceso,

A y B son parámetros experimentales,

y T_0 es la llamada temperatura de Vogel.

Williams, Landel y Ferry[15] (WLF) propusieron una relación empírica que describe la dependencia en la temperatura de los tiempos de relajación (o su equivalente en frecuencias) en la región de la transición vítrea. Esta ecuación se conoce como la ecuación WLF y es generalmente escrita de la siguiente forma:

$$\log a_T = \log \frac{\tau(T)}{\tau(T_s)} = -\log \frac{\omega}{\omega_s} = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad [3.25]$$

en donde T_s es una temperatura de referencia arbitraria y C_1 y C_2 son constantes que dependen, entre otras cosas, de los valores elegidos para T_s . En este trabajo, a T_s le hemos dado el valor de la T_g medida por DSC. Williams, Landel y Ferry postularon también que la ec. [3.25] tiene su rango de validez en el rango de temperaturas desde la T_g hasta $T_g+100^\circ\text{C}$. Esto es importante a la hora del tratamiento de los datos experimentales

3.2 Análisis Reológico.

3.2.1 Introducción teórica.

La respuesta de casi todos los materiales a campos de fuerzas mecánicas, eléctricas y ópticas [16]. El estudio de las repuestas a estos campos de fuerzas nos permite determinar respectivamente las propiedades reológicas, dieléctricas y de birrefringencia de los materiales. De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, parte de la energía involucrada debe ser disipada invariablemente, y parte de esta almacenada.

En reología, la perturbación es una fuerza mecánica, y la respuesta es una deformación que en algunos casos se convierte en un flujo. Parte de la energía involucrada en la deformación es almacenada elásticamente, y parte es disipada a través de mecanismos viscosos. Debido a que parte de la energía es disipada, la respuesta siempre se produce después de la perturbación en un tiempo determinado el cual dependerá de la duración de la perturbación. El establecimiento de relaciones entre ecuaciones constitutivas que asocien las fuerzas que actúan en el material y su respuesta (deformación o flujo) es uno de los principales objetivos de la reología. De

todas formas, esta no es una tarea fácil, debido a la dependencia en el tiempo de la respuesta.

Uno de los casos más simples es considerar un sólido ideal en donde el tiempo de respuesta es cero [17]. Si se aplica una fuerza (F) en la dirección del eje de un cilindro de un material de longitud L_0 y área transversal A_0 . Para deformaciones infinitesimales:

$$F = k A_0 (L - L_0) \quad [3.26]$$

donde

L es la longitud del cilindro deformado.

La constante de proporcionalidad k depende de la naturaleza del material y las dimensiones iniciales de L_0 y A_0 . Además, para valores constantes de $L - L_0$ y A_0 , la fuerza es inversamente proporcional a la longitud original de la probeta. De acuerdo con esto, la fuerza viene dada por:

$$f = EA_0 \frac{L - L_0}{L_0} \quad [3.27]$$

donde $E = kL_0$. El parámetro E, llamado módulo de elasticidad, es independiente de la geometría de la probeta y consecuentemente representa una propiedad característica del material. De [3.28] obtenemos la ecuación de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon \quad [3.28]$$

donde σ (F/A_0) es la fuerza por unidad de área o tensión y ε ($(L - L_0)/L_0$) es la deformación.

El caso del sólido ideal se ilustra en la figura 3.10

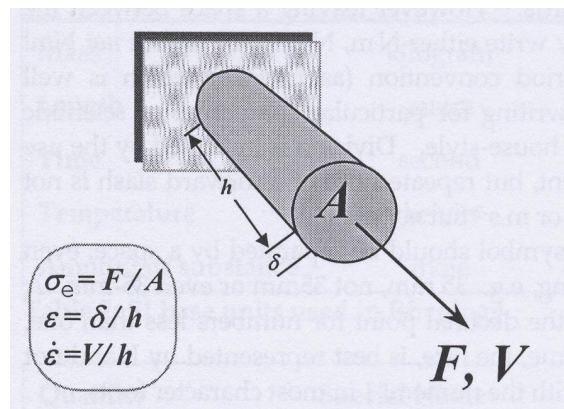


Figura 3.10 Diagrama para flujo en extensión uniaxial.

El caso opuesto al de los sólidos es de los líquidos ideales (Figura 3.11). La energía almacenada de un líquido viscoso ideal es cero. Aunque estrictamente hablando, no existe un líquido real que cumpla esta hipótesis, líquidos de bajo peso molecular se aproximan a este comportamiento. Consideremos un líquido colocado entre dos platos paralelos. Es aplicada una fuerza F_A de cizalla al plato superior de área A que provoca su movimiento con velocidad constante v mientras que el plato inferior permanece quieto. Asumimos que los dos platos por una distancia h relativamente pequeña y que v es lo suficientemente pequeño para que el flujo sea laminar. La experiencia nos indica que la tensión de cizalla σ (F/A) viene dada por:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \eta \dot{\gamma} \quad [3.29]$$

donde $\dot{\gamma}$ (v/h) es la velocidad de deformación y η , la viscosidad.

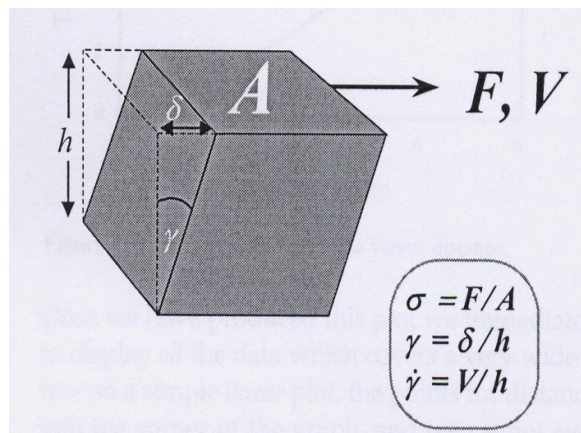


Figura 3.11 Diagrama para flujo en esfuerzo cortante.

3.2.2 Viscoelasticidad

La deformación perfectamente elástica y el flujo perfectamente viscoso son idealizaciones que se cumplen en algunas condiciones límite. En general, la materia condensada presenta una memoria estructural evanescente, y la velocidad a la cual el sistema que ha sido perturbado olvida la configuración que ha tenido en el pasado define su naturaleza líquida o sólida.

En líquidos comunes, la reorganización molecular ocurre muy rápidamente y la memoria estructural a nivel molecular es muy corta. La respuesta es esencialmente viscosa a menos que la frecuencia del experimento sea muy alta. Consecuentemente el tiempo de relajación, definido como el tiempo necesario para que el sistema olvide la configuración que presentaba anteriormente a la perturbación, es muy pequeño.

En sólidos, por otro lado, la relajación de la estructura a nivel molecular necesita de tiempos extremadamente altos. La respuesta es esencialmente elástica.

Desde un estricto punto de vista, la materia condensada exhibe un comportamiento viscoelástico, aunque la habilidad para detectar respuestas elásticas o viscosas depende en muchos casos de la escala de tiempos del experimento.

Usualmente, la naturaleza sólida o líquida de un material es expresada mediante el número de Deborah, N_D , definido como:

$$N_D = \frac{\tau}{\tau_{\text{exp}}} \quad [3.30]$$

donde τ puede ser tomado provisionalmente en ordenes de magnitud como el tiempo que necesita la relajación de la fuerza en completarse y τ_{exp} es la escala de tiempos del experimento. Para líquidos ordinarios $\tau \rightarrow 0$ y $N_D \approx 0$, mientras que para sólidos ordinarios $\tau \rightarrow \infty$ y $N_D \rightarrow \infty$. Para los llamados sistemas viscoelásticos, los valores de τ y τ_{exp} son comparables y el número de Deborah de estas sustancias es del orden de la unidad.

Los polímeros son los sistemas viscoelásticos más importantes. Por encima de la temperatura de transición vítrea, la respuesta de estos materiales a un campo mecánico perturbativo involucra varios tipos de movimientos moleculares. Por ejemplo, la reordenación de las cadenas flexibles puede ser muy rápido en la escala de longitud de una unidad repetitiva. Estos movimientos implican algún tipo de cooperatividad en las transiciones conformacionales que las producen. La cooperatividad ocurre incluso si la relajación se propaga a lo largo de las cadenas, envolviendo un número creciente de segmentos de red principal en el tiempo. A tiempos muy largos, tiene lugar un desentrecruzamiento de las cadenas, y el tiempo de relajación asociado a este proceso muestra una fuerte dependencia del peso molecular y de la arquitectura molecular del sistema. Este desentrecruzamiento gobierna el flujo del mismo. Como

consecuencia de la complejidad de las respuestas moleculares, las cadenas poliméricas exhiben una ancha distribución de tiempos de relajación que se extienden sobre varias décadas en el dominio de tiempos o frecuencias. A tiempos pequeños, la respuesta es esencialmente elástica, mientras que a tiempos largos es principalmente viscosa. Obviamente, la componente elástica de la deformación es recuperable mientras que la componente viscosa no lo es.

La compleja relación entre la distorsión configuracional producida por un campo perturbativo en polímeros y los movimientos Browniano que relaja esta distorsión hace difícil establecer relaciones entre tensión-deformación. De hecho, la tensión en un punto del sistema depende no solo de la deformación en ese punto sino también en la historia previa de la deformación de ese material.

3.2.3. Tipos de ensayos reológicos

Veremos a continuación diferentes tipos de ensayos experimentales muy comunes en reología [18].

En primer lugar, es posible imponer una deformación en cizalla en un tiempo de terminado y observar el comportamiento de la tensión en función del tiempo (Figura 3.12)

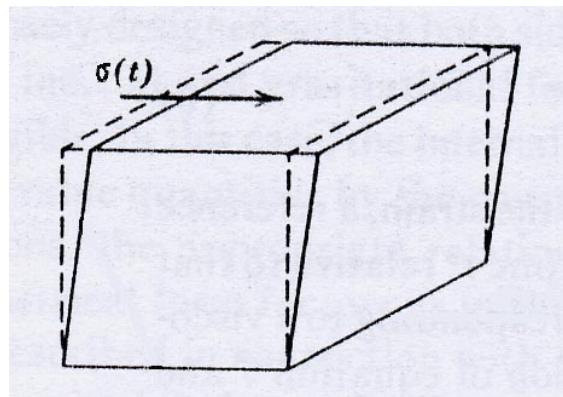


Figura 3.12. Esquema simple que representa la tensión aplicada en un esfuerzo en cizalla.

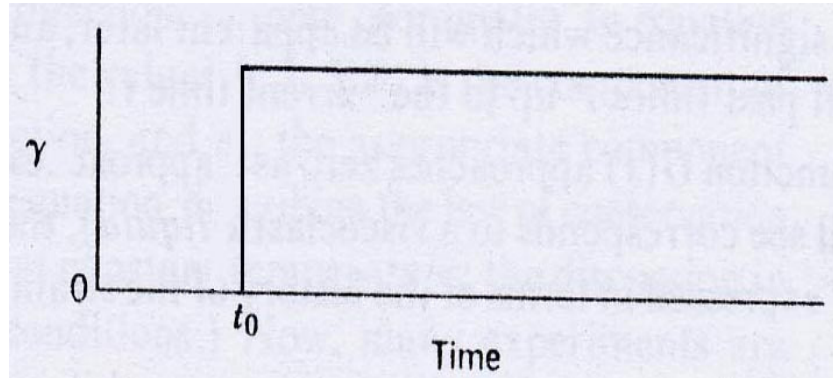


Figura 3.13. γ en un experimento de relajación.

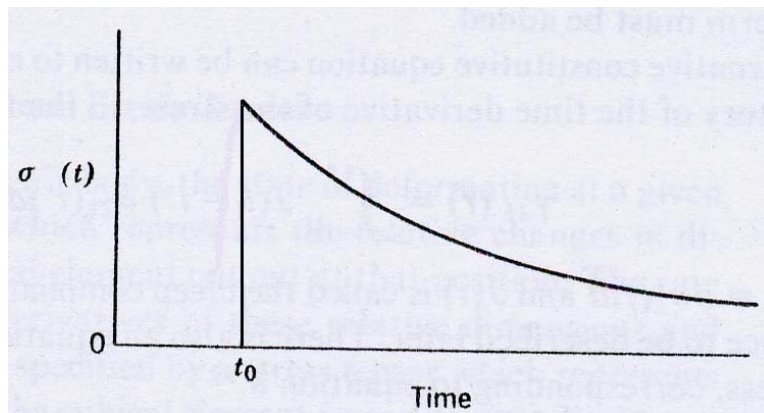


Figura 3.14. $\sigma(t)$ en un experimento de relajación.

En general, es posible expresar la dependencia de la tensión en función del tiempo como:

$$\sigma(t) = \gamma \cdot G(t) \quad [3.31]$$

$G(t)$ describe por tanto, la dependencia de la tensión necesaria para mantener una deformación con el tiempo.

Experimentos dinámicos.

Otro tipo de ensayos son aquellos en los que la deformación aplicada varía periódicamente, usualmente de forma sinusoidal con una frecuencia medida en ciclos/segundo (ν) o en radianes/segundo (ω) (figura 3.15). Si el comportamiento viscoelástico es lineal, se encuentra que la tensión también presenta un comportamiento sinusoidal pero en general, no con la misma fase.

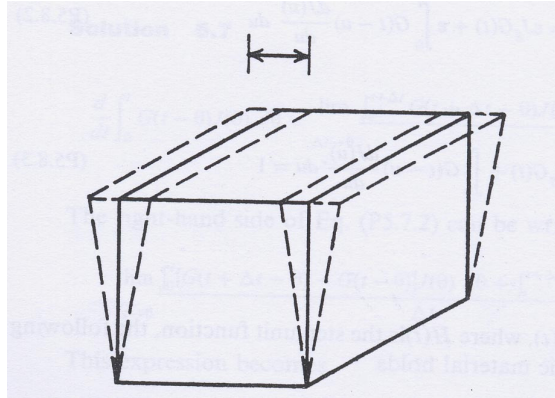


Figura 3.15 Representación esquemática de una deformación sinusoidal.

Tenemos entonces que:

$$\gamma = \gamma^0 \sin \omega t \quad [3.32]$$

Donde

γ^0 es la amplitud máxima de la deformación.

Por lo tanto:

$$\sigma = \sigma^0 \sin(\omega t + \delta) \quad [3.33]$$

donde

σ^0 es la amplitud máxima de la tensión.

Presentamos las dos ondas en la figura 3.16.

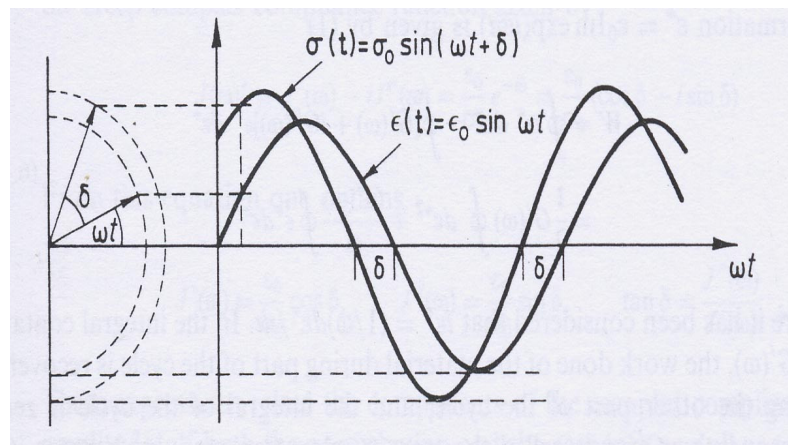


Figura 3.16. Esquema de una tensión oscilatoria que sigue a una deformación también de tipo oscilatorio.

Aplicando la propiedad trigonométrica del seno de la suma, tenemos que:

$$\sigma = \sigma^0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma^0 \sin \delta \cos \omega t \quad [3.34]$$

Está claro que el término en $\sin \omega t$ está en fase con γ y el término en $\cos \omega t$ está 90° en desfase con la deformación.

Es posible demostrar también que la tensión se puede expresar como:

$$\sigma = \sigma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad [3.35]$$

Donde G' y G'' son dos funciones dependientes del tiempo. G' es el llamado módulo de almacenamiento y G'' es el llamado módulo de pérdida. Comparando las ecuaciones [3.34] y [3.35] llegamos a que:

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos \delta \quad \text{y} \quad G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \sin \delta \quad [3.36]$$

En G' y G'' tenemos los dos casos ideales de sólido y líquido.

Si el sólido es ideal:

$$\sigma = G \gamma$$

por lo tanto σ y γ están en fase con lo que δ es cero.

Esto implica que:

$$G' = \sigma^0 / \gamma^0 \text{ y } G'' = 0.$$

Para un sólido ideal, la energía almacenada en forma de energía potencial elástica es máxima y las pérdidas de energía debido a la viscosidad, cero.

Si el líquido es ideal:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

donde

$$\dot{\gamma} = \gamma^0 w \cos wt = \gamma^0 w \sin\left(wt + \frac{\pi}{2}\right) \quad [3.37]$$

por lo tanto δ es igual a 90° y σ y γ están en oposición de fase.

Entonces:

$$G' = 0 \text{ y } G'' = \sigma^0 / \gamma^0.$$

Para un líquido ideal, la componente elástica es cero y la componente de pérdidas máxima.

Es necesario hacer notar que para el caso de muestras sólidas, generalmente la notación usada para el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas es E' y E'' respectivamente con un significado físico similar al presentado para G' y G'' .

3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que se ha venido empleando durante más de tres décadas para medir temperaturas y flujos de calor asociados a transiciones en materiales en función del tiempo y/o de la temperatura (M. Reading, 1993). Estas medidas proporcionan información cualitativa y cuantitativa sobre cambios físicos y químicos que involucren procesos endotérmicos o exotérmicos, o cambios en la capacidad calorífica.

Dentro de los calorímetros DSC, los más comunes son el de flujo de calor y el de compensación de potencia. El primero consiste, en esencia, en una muestra y una referencia colocadas de manera simétrica dentro de un horno. La diferencia de temperatura entre ambas se mide mediante un montaje de termopares “back-to-back”. Esta diferencia de temperatura puede relacionarse, mediante una calibración

adecuada, con el flujo de calor. El calorímetro que se ha utilizado obedece a dicho sistema.

El flujo de calor proporcionado por el calorímetro, proporcional a la diferencia de temperaturas entre muestra y referencia, presenta dos contribuciones fundamentales: el calor específico y los eventos térmicos:

$$dH/dt = C_p dT/dt + f(t,T) \quad [3.38]$$

donde:

C_p = Capacidad Calorífica (J/g °C)

T = Temperatura (°C)

H = Calor (Entalpía) (J)

dH/dt = Flujo de Calor (J/min.)

mW = mJ/seg

dT/dt = Velocidad de Calentamiento (°C/min.)

En la expresión anterior se asume que no existe pérdida de masa lo cual no es siempre cierto.

Mediante la integración de la expresión anterior se puede obtener el cambio entálpico entre dos temperaturas lo que es equivalente a la entalpía de reacción en el caso de un curado de un termoestable epoxy.

3.4 Bibliografía

- [1] Brown, M. E. "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry", Vol.1: Principles and Practice, Elsevier Science B. V., 1998.
- [2] E.A. Turi, "Thermal Characterization of Polimeric Materials", Academic Press, Inc, San Diego, 1997.
- [3] B.J. Hunt and M.I. James, "Polymer Characterisation", Blackie Academic and Professional., Great Britain, 1993.
- [4] TA Instruments, "Universal Analysis: Operator's Manual", 1999.
- [5] Stephen D. Senturia/ Norman F. Sheppard, Jr., "Dielectric Analysis of Thermoset Cure", Advances in Polymer Science, 80, Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
- [6] Coln, M. C. W. , Senturia, S. D., "The application of linear system theory to parametric microsensor", Proc. Transducers`85, 1985. pp 118.
- [7] Stephen Havriliak, Jr., Stephen Jamer Havriliak, " Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials (Analysis, Interpretation, and Application to Polymers)", Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1997.
- [8] TA Instruments, "Thermal Solutions: User Reference Guide", 1999.
- [9] R. C. Tolman, "The principles of Statistical Mechanics", Oxford University Press, London, 1993
- [10] P. Debye "Polar Molecules", New York, Chemical Catalog Co, 1929.
- [11] D. W. Davison, R.H. J. Cole, Phys.Chem. (1951) 19(12), p.1484
- [12] S. Jr. Havriliak, S. J. Negami, Polym. Sci. C. (1966) 14, p.99
- [13] S. Jr. Havriliak, S. J. Negami, Polymer (1967), pp.8, 161
- [14] H. Vogel, Physik Z., 22, 645 (1921)
- [15] Williams M. L., Landel R.F., Ferry J.D., J. Am. Chem. Soc. Vol. 77 3701, (1955)
- [16] Evaristo Riande, Ricardo Díaz-Calleja, Margarita G. Prolongo, Rosa M. Masegosa, Catalina Salom "Polymer Viscoelasticity" Marcel Dekker, Inc. New York Basel.2000.
- [17] Howard A. Barnes, "A Handbook of Elementary Rheology" Cambrian Printers 2000.
- [18] John D. Ferry "Viscoelastic Properties of Polymers" Jhon Wiley & Sons
- [19] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, Termal Análisis. Jhon Wiley & Sons. Inc. New Cork. 1994

CAPÍTULO 4

Capítulo 4 . Equipos utilizados

4.1 Calorímetro Diferencial de Flujo.

El equipo DSC Q2000 [1] trabaja conjuntamente con un controlador y un software asociado para constituir un sistema de análisis térmico.

El controlador es un ordenador que desarrolla las siguientes funciones:

- Es un interface entre el operador y el instrumento.
- Permite diseñar los ensayos e introducir las constantes
- Almacena los datos experimentales.
- Ejecuta programas de análisis de datos.

4.1.1 Descripción del equipo.

El calorímetro Q2000 consta fundamentalmente de tres partes:

- a) El instrumento que contiene el sistema electrónico.
- b) La celda que contiene los termopares que monitorizan el flujo de calor diferencial y la temperatura (Figura 4.1). Dicha celda cuenta con un cuerpo de constantan que forma las dos plataformas en las que se situarán las cápsulas. Un bloque transmisor del calor del horno de plata cubierto con un par de tapas cierra el montaje del sensor.

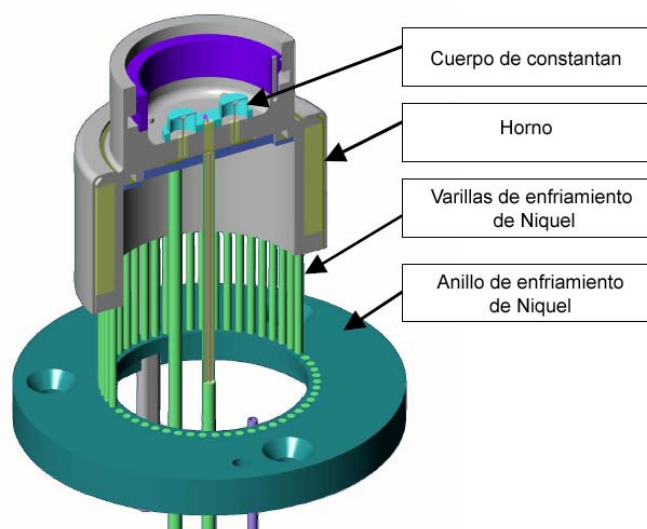


Figura 4.1 Esquema de la celda del calorímetro Q100.

La muestra elegida y la referencia inerte se colocan en cápsulas que a su vez son situadas en las plataformas. El calor es transferido a través del cuerpo de constantan a las cápsulas de muestra y referencia. Dentro del cuerpo de constantan existen 3 sensores que registran temperaturas (Figura 4.2). Uno de ellos está situado justo en el centro del cuerpo entre las dos plataformas y es el denominado sensor Tzero. Los otros dos están situados debajo de las plataformas y son los llamados termopares de área.

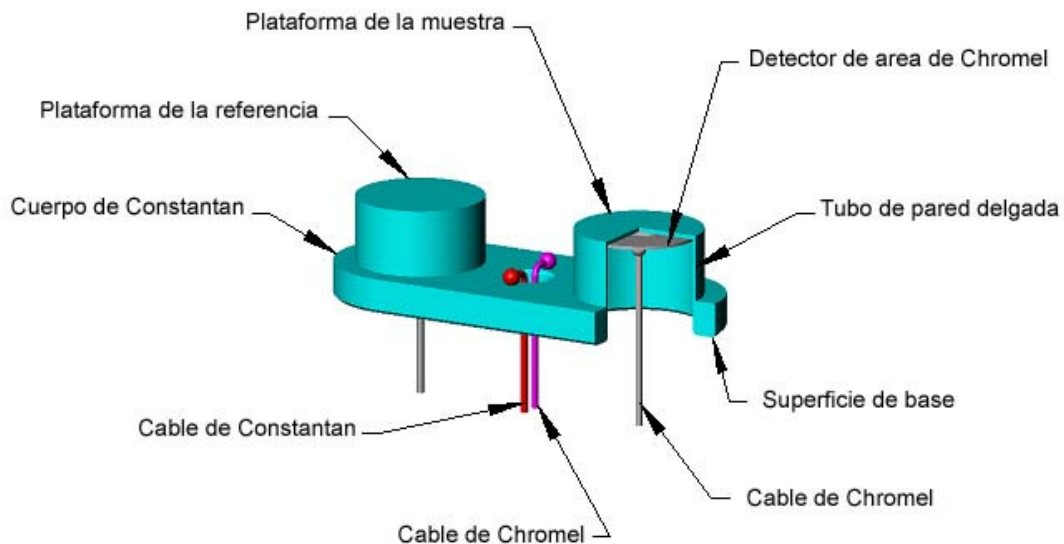


Figura 4.2 Esquema del cuerpo y de los sensores del calorímetro Q100.

Estos termopares de área mencionados están formados por las uniones soldadas creadas entre la parte inferior de las plataformas y los discos de Chromel. Los cables de Chromel están soldados a los discos de Chromel con el objetivo de medir la diferencia de temperaturas entre la plataforma de la muestra y la de referencia. La base del cuerpo tiene dos cables de Chromel y constantan (termopares) soldados a ella entre las dos plataformas. Este par de dispositivos miden la temperatura de la base del cuerpo de constantan.

c) Un accesorio de enfriamiento.

Sensor Tzero.

La empresa TA Instruments ha diseñado una nueva celda de DSC que es capaz de detectar la asimetría interna y compensarla en su circuito de medida. Con esta tecnología Tzero™ (Figura 4.13) las asimetrías de la celda que causan los artefactos en la línea de base son eliminados [2].



Figura 4.3. Celda T-Zero

4.1.2 Calibrado.

El DSC modulado requiere las mismas calibraciones básicas que el DSC convencional (línea base, temperatura y flujo de calor). Además, debido a que la determinación de la capacidad calorífica es un primer paso necesario para el cálculo de los flujos de calor reversible e irreversible, debe realizarse en primer lugar su calibración que en los equipos de la serie Q como el que utilizamos en este trabajo, es ejecutada al calibrar el sensor Tzero.

- Calibración del sensor Tzero. Esta calibración requiere dos experimentos. El primero se realiza sin muestras ni cápsulas (línea base). El segundo se realiza con discos de zafiro (sin cápsulas) en ambas posiciones de muestra y referencia. Ambos métodos utilizan el mismo método comenzando con una calibración a una temperatura inicial, manteniéndola constante durante 5 minutos y posteriormente calentando (o enfriando) a una velocidad constante hasta una temperatura final que se mantiene

durante otros 5 minutos. El rango de temperaturas deberá ser, por lo menos, tan ancho como el que se va a utilizar en las medidas posteriores. Los mejores resultados se obtienen cuando la velocidad de calentamiento es la misma que la de los experimentos que se realicen a continuación y cuando se usan el mismo gas de purga y la misma velocidad de flujo de gas. Los resultados de estos ensayos son usados para determinar los cuatro coeficientes de medida del flujo de calor de la celda. La determinación de los coeficientes de los sensores es la primera calibración que debe hacerse en el Q2000. Después de la calibración del sensor Tzero es necesario realizar la calibración de la entalpía.

- Calibración de la entalpía. Esta calibración se realiza mediante un experimento con un metal estándar en el que dicho material es calentado a través de su punto de fusión. El flujo de calor calculado es comparado con el valor teórico. La constante de calibración entálpica es la relación entre estos dos valores.

- Calibración de Temperatura. Está basada en un experimento en el cual un elemento con punto de fusión conocido (por ejemplo el indio) es calentado atravesando su punto de fusión. El punto de fusión así obtenido es comparado con el conocido, y la diferencia entre las dos temperaturas es calculada para la calibración. El mismo archivo que el usado para la calibración de la entalpía [3].

4.1.3 Procedimiento experimental.

En general, los pasos necesarios para completar con fiabilidad un ensayo calorimétrico en el equipo Q2000 son los siguientes:

- Calibrar el equipo.
- Seleccionar el tipo de cápsula. En nuestro caso, el material de la cápsula ha sido el aluminio.
- Crear o elegir el procedimiento e introducir la información necesaria a través del software.
- Seleccionar el gas de purga y su velocidad. El gas de purga ha sido el nitrógeno como en las medidas dieléctricas a una velocidad de 0,05 l/min.
- Cargar la muestra y cerrar la tapa de la celda.

- Comenzar el experimento.

Programa utilizado.

Para todos los ensayos, una vez realizadas la calibraciones necesarias, se han realizado los siguientes pasos.

- Ensayo isoterma de curado, a una T_c determinada, que varió entre 50 y 110°C a intervalos de 10 °C, y con unas condiciones de modulación que fueron: 0.5 °C de amplitud y 1 min de período. El tiempo de duración del ensayo osciló entre 1 y 3 horas según sea el momento en el que el flujo de calor permanece constante.
- Ensayo dinámico de potscurado, con una amplitud de 0.5 °C y 1 min de período y a $\beta_0=1$ °C min⁻¹, entre 20 y 230 °C.

Para el análisis mediante Borchard & Daniels del que hablaremos en el capítulo experimental correspondiente a los datos de DSC, se necesitan los valores de la conversión. Para calcular la conversión se utiliza el método de las integrales parciales de la forma:

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{m\acute{a}x}} \quad [4.1]$$

donde

$\Delta H_{m\acute{a}x}$ ha sido calculada como la suma del calor de reacción producido en el curado isoterma más el producido en el barrido de temperaturas posterior.

En segundo lugar, valores de tiempos de vitrificación durante el curado isoterma que se obtienen como punto de inflexión del módulo de la capacidad calorífica compleja frente al tiempo.

4.2 Equipo reológico

Sir Isaac Newton (c. 1700) fue el primero en formular una descripción matemática de la resistencia de un fluido a la deformación o flujo cuando se aplica sobre él una tensión. Él describió esta resistencia como la viscosidad. Aunque Cotte desarrolló el primer viscosímetro rotacional (c. 1890), la viscosidad era medida fundamentalmente, usando la la fuerza producida por el flujo gravitacional. Muchas de las técnicas actuales usan este principio.

El desarrollo de un instrumento electromecánico, que usan motores síncronos, y las versiones electrónicas, que usan servomotores de control de velocidad, hacen que la variación controlada sea la técnica más usada para los instrumentos reológicos.

El primer instrumento de tensión controlada, capaz de una rotación continua, fue desarrollado por Davis, Deer, y Warburton [4] en la escuela farmacéutica de Londres. Este instrumento usaba una turbina de aire y un cojinete de aire.

En 30 años, el desarrollo de la tecnología ha hecho posible la producción de nuevos equipos más completos.

4.2.1 Descripción del equipo

A continuación se muestra un esquema del equipo utilizado (DHR2 de la casa TA Instruments, stress control)

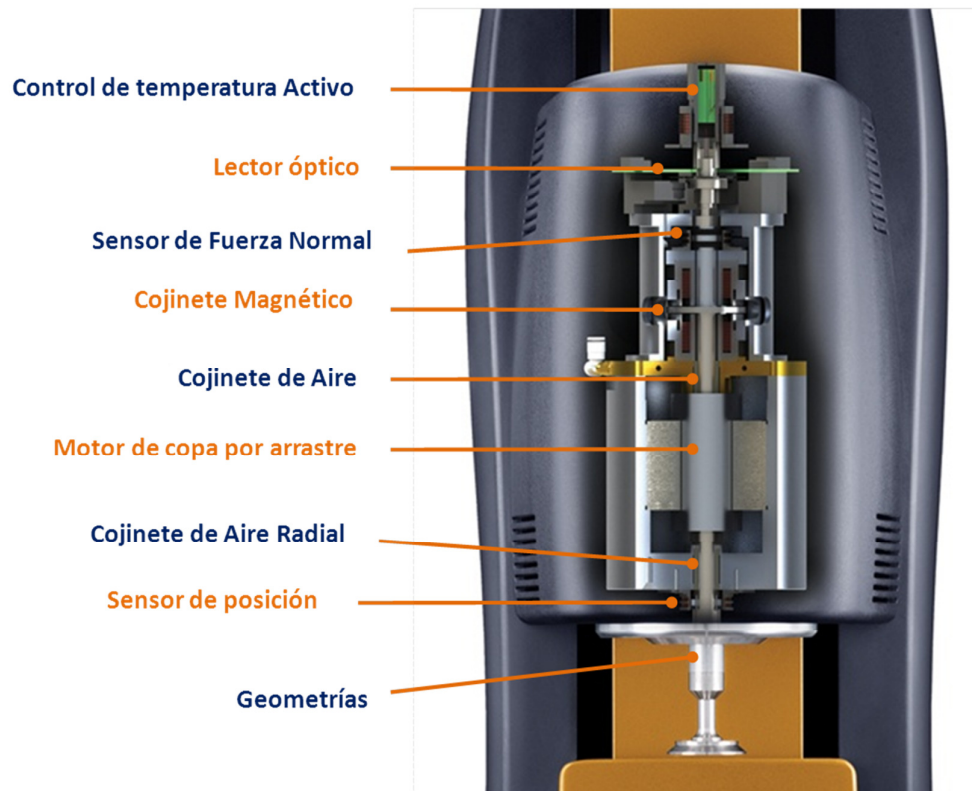


Figura 4.4 Esquema de los componentes fundamentales del DHR2

Cojinete

El cojinete magnético utiliza la tecnología de suspensión magnética para conseguir una fricción mínima. El aire utilizado para los cojinetes radiales, es previamente filtrado y deshumidificado.

Conexión a geometría.

El equipo cuenta con varios accesorios que permiten trabajar con diferentes geometrías y ensayos. Cada una de estas geometrías cuenta con una extensión que se introduce en lo que denominamos en el esquema, conexión a geometría. De esta forma, el equipo sabe que accesorio es el que se está utilizando y este es a su vez controlado.

Transductor de fuerza normal

Cuando un líquido viscoelástico es sometido a un esfuerzo cortante, es posible que se genere una fuerza a lo largo del eje de rotación de la plato-plato o cono-plato.

El equipo mantiene fija la geometría superior. La fuerza es entonces detectada en la geometría inferior mediante el uso de tecnología altamente sensible.

4.2.2 Calibración

La primera calibración que es necesario realizar para proceder con los ensayos experimentales es la denominada “rotacional mapping”.

Debido a la manera de trabajar del cojinete magnético en el que no entraremos ya que no es el objetivo de esta tesis, dicho cojinete presentará pequeñas variaciones en su comportamiento cuando el eje realiza una revolución.

Combinando la posición angular absoluta obtenida mediante el codificador óptico con el microprocesador que controla el motor, estas pequeñas variaciones pueden ser mapeadas automáticamente y almacenadas en la memoria. Para crear un mapa, el software rota el cojinete de aire a una velocidad fija, monitorizando el torque requerido para mantener la velocidad durante una rotación completa de 360°. El número de puntos en el mapa (y la velocidad de rotación usada) es dependiente del tipo de mapeado usado.

Estas variaciones almacenadas en la memoria, le permiten crear al software, una línea base de corrección del torque.

Otra calibración necesaria es la de la inercia. El vástago superior conjuntamente con el plato, presentan una inercia debido a la masa que poseen. Una vez cargada la geometría en el programa de control, se realiza la calibración de la inercia. El equipo realiza una rotación del vástago en la que la velocidad de giro es

aumentada gradualmente. La diferencia entre el torque producido y la respuesta en posición obtenida es utilizada para calcular la inercia. Este dato a su vez, se utiliza más tarde en la corrección del ángulo de desfase entre la fuerza y la deformación para los ensayos de esfuerzo en forma sinusoidal.

Una vez realizadas las calibraciones necesarias, necesitamos introducir una referencia en la posición de los platos paralelos. Para ello, el equipo gira el plato superior mientras disminuye la distancia entre los platos. Una vez que los dos platos se han tocado, almacena la posición del plato superior como la del cero. De esta forma, cuando queremos que los platos se sitúen a una distancia determinada, el cero estará tomado efectivamente en la distancia cero entre platos

4.2.3. Programa usado.

Durante el curado de un polímero termoestable, la viscosidad del sistema recorre un rango de valores extremadamente amplio. El problema reside en que el torque que es necesario aplicar en un ensayo de tensión sinusoidal para producir una amplitud determinada depende de la viscosidad de la muestra. De esta forma, no es posible caracterizar un termoestable durante todo el proceso de curado utilizando la misma amplitud a una frecuencia dada. Una amplitud de oscilación alta significa producir un torque alto que para etapas post-gelificación es imposible que el equipo lo logre producir. Una amplitud de oscilación baja significa un torque bajo. Sin embargo, para etapas tempranas de curado se necesitan torques altos ya que las viscosidades son todavía bajas.

Tung et. Al. [5] propusieron una manera de caracterizar el curado de un termoestable durante todas sus etapas utilizando ensayos en los que la tensión de cizalla aplicada presenta forma sinusoidal. Para ello, usaron geometría plato-plato de diferentes diámetros utilizando las mayores para el comienzo de la reacción y las menores para las últimas etapas de la misma manteniendo constante la amplitud de la oscilación y su frecuencia. Para plato-plato de diámetro pequeño el torque necesario para producir la oscilación es menor que para la geometría plato-plato de diámetro mayor. Sin embargo, este procedimiento, presenta el problema experimental de que se

necesitan varios ensayos para construir una curva de curado además de que no están perfectamente definidas las regiones en tiempos en donde los distintos tipos de platos caracterizan mejor el proceso.

El software del equipo permite la opción de cambiar la amplitud de la oscilación, una vez se supera un torque determinado. Esta es la manera en la que hemos realizado nuestros ensayos.

Hemos impuesto la condición de que una vez superado un valor de torque determinado, la amplitud con la que se realiza el ensayo es dividida por 10 con lo que el valor del torque necesario para producir la oscilación disminuye de forma radical. Conforme la reacción progresa, el valor del torque vuelve a aumentar hasta que alcanzado cierto valor, la amplitud se vuelve a dividir por 10 y así sucesivamente. De esta forma, la amplitud del ensayo con la que se caracterizaron las etapas tempranas del curado es mucho mayor que la de las últimas.

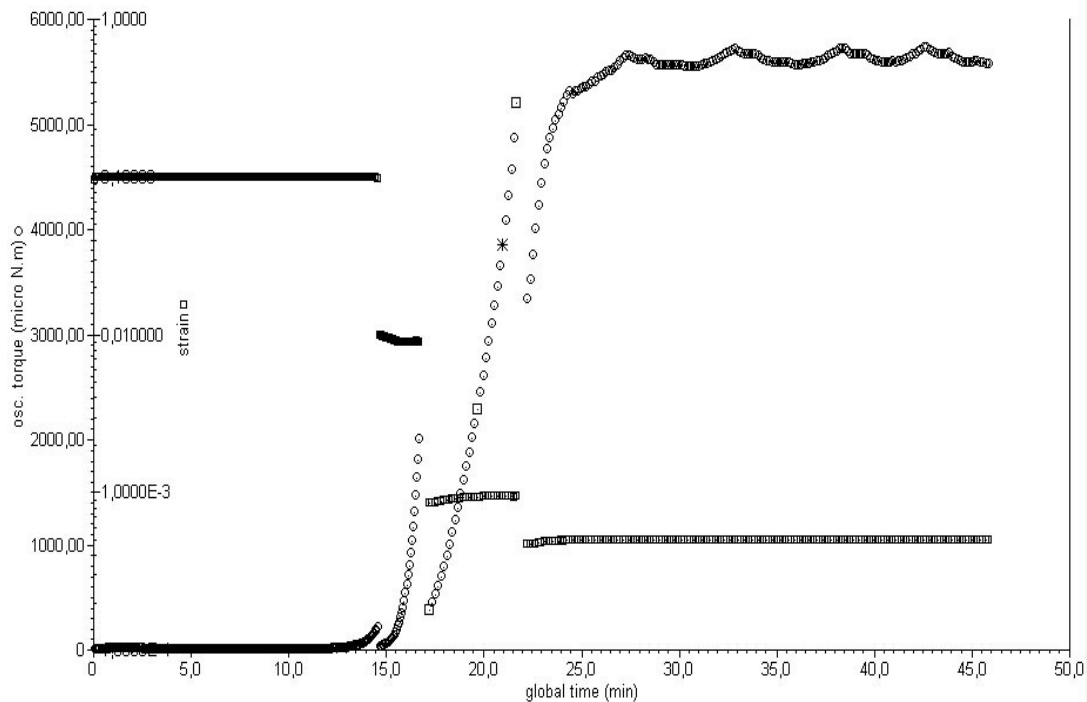


Figura 4.5. Torque y amplitud de oscilación para el curado isoterma del sistema BEPOX a 80 °C.

En la figura 4.5 representamos la amplitud de la oscilación y el torque necesario para producirla durante el curado dinámico del sistema BEPOX a una temperatura de 80 °C.

En la figura 4.5 Se ha representado el curado isoterma del sistema BEPOX a la temperatura de 80 °C. El procedimiento experimental ha constado de 4 etapas cada una de ellas con una amplitud 10 veces menor que la de la etapa anterior. La frecuencia del ensayo ha sido en todos los casos de 1 Hz.

En una primera etapa, la amplitud de oscilación es de 1 imponiendo la condición de que si el torque supera los 200 $\mu\text{N m}$, la nueva amplitud de la oscilación será de 0.1. Se observa en la figura como efectivamente, aproximadamente a 14 minutos del comienzo del ensayo, el torque alcanza los 200 $\mu\text{N m}$ momento en el que la amplitud toma el valor de 0.1 y en ese mismo instante el torque necesario para producir esa oscilación disminuye de forma radical. Este proceso ocurre 2 veces más.

La siguiente condición consiste en que si el torque aumenta por encima de los 2000 $\mu\text{N m}$, la nueva amplitud de la oscilación será de 0.01. Esto ocurre aproximadamente a los 17 minutos de comenzado el experimento como se observa en la figura ¿?.

La condición en la tercera etapa consiste en que superado el torque el valor de 5000 $\mu\text{N m}$, la nueva amplitud de oscilación será de 0.001. Esto ocurre aproximadamente en un tiempo de 22 minutos. Se puede observar como a partir de los 25 minutos, el torque alcanza un valor constante de aproximadamente 5500 $\mu\text{N m}$ lo que indica que la reacción prácticamente ha concluido para la temperatura de curado isoterma de 80 °C.

4.2.4. Accesorio Dieléctrico

El reómetro DHR2 permite el acople de un módulo dieléctrico para la medida de las propiedades dieléctricas.

Éste es el esquema de dicho accesorio:

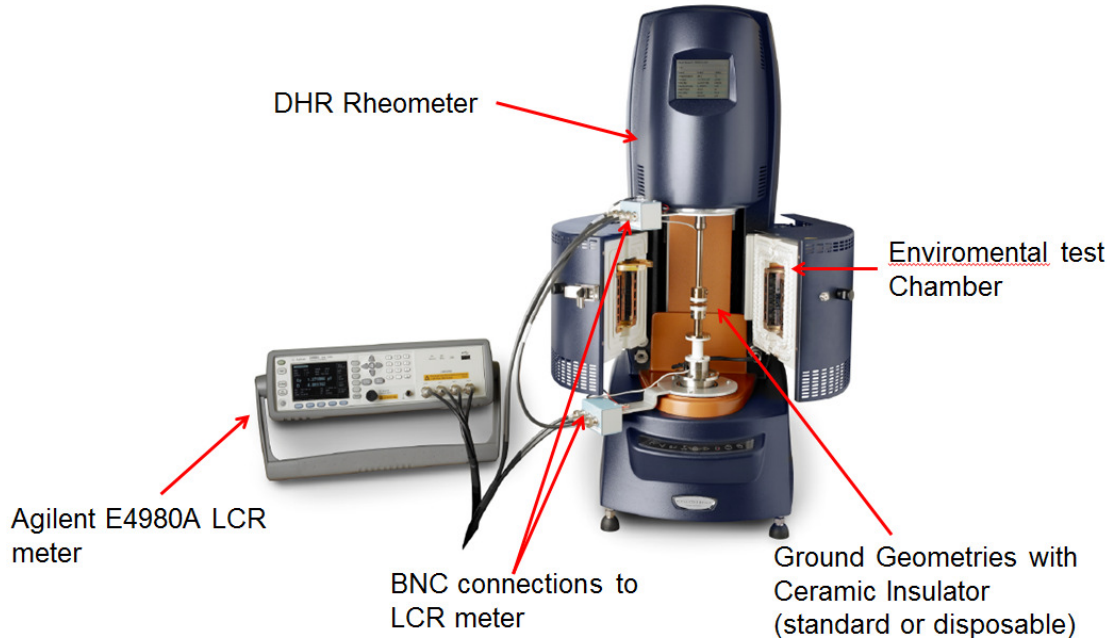


Figura 4.6. Esquema

El accesorio dieléctrico consta fundamentalmente de las siguientes partes:

1. El generador de onda sinusoidal modelo Agilent bridge LCRmeter 4980^a. Es decir, es un puente dieléctrico que proporciona un rango de frecuencias desde 20 Hz hasta 2 MHz y un rango de voltajes desde 0,005 V hasta 20 V. La salida máxima de intensidad es de 200 mA.
2. En el panel frontal del puente Agilent, tenemos 4 cables BCN, dos para la intensidad y dos para el voltaje.
3. Dichos cables dos a dos (V e I) se conectan a las geometrías inferior y superior. Estas geometrías desechables de 20 mm de aluminio están aisladas del resto del reómetro mediante dos piezas cerámicas.
4. El reómetro, como se observa en el esquema anterior dispone de un horno para producir el curado por convección. Sin embargo, en nuestro caso, ese horno no se encuentra en el equipo ya que produciremos el efecto de aumento de temperatura por efecto Joule.

4.2.4.1. Calibraciones del accesorio dieléctrico

Calibración del Puente LCR

En este apartado se describen las calibraciones necesarias referidas al Agilent modelo E4980A. Dichas calibraciones se realizan mediante el software TRIOS. TRIOS automáticamente reconoce la presencia del Puente LCR y únicamente permite hacer dichas calibraciones cuando detecta la presencia del generador de onda LCR.

Realizaremos entonces las calibraciones automáticas vía TRIOS.

Primero se verifica que el LCR está conectado al equipo y que el software TRIOS muestra LCR Meter: Enabled

Existen fundamentalmente dos calibraciones a realizar:

- i. La primera se denomina “Open Calibration”. En este caso, lo que quiere medir son las desviaciones en la capacitancia debidas al cable transmisor del voltaje/intensidad. Se le pide al equipo que, después de hacer el “zero gap”, la geometría superior se sitúe a 25 mm de la inferior. Es decir, el circuito está abierto. El LCR mide entonces la capacitancia corrigiéndola en caso de que sea necesario. Para confirmar que se ha realizado correctamente, el valor de la Capacitancia debe ser menor de 0.01pF.
- ii. La segunda se denomina “Short Calibration”. En este caso, lo que se corrige es la resistencia debida al sistema de medida. Para ello, se sitúan ambas geometría (plato/plato) en contacto aplicando una fuerza normal de 10 N. Una vez la resistividad residual es medida y corregida, la resistividad debe ser menor de 2 ohmios.

4.3. Termogravimetría

4.3.1. Simultáneo SDT 2060

La técnica combinada TGA / DTA /DSC combina tres técnicas de análisis térmico, TGA , DTA y DSC en un ambiente de medida. Es una técnica muy adecuada para detectar y cuantificar de forma exacta y precisa, estudios de absorción-desorción en atmosferas reactivas, porcentajes de humedad, cenizas o residuo, porcentajes de solventes volátiles, porcentajes de negros de carbono presentes en una formulación,

calcinación y así como cálculos de tiempos de oxidación, puntos y entalpías de fusión de polímeros y materiales inorgánicos, estabilidad térmica de materiales, así como cuantificar calores de reacción, cristalización, determinación de porcentajes de gypsum en cementos, análisis térmico del gypsum, análisis térmico de elastómeros y estudios en la caracterización del hormigón, como también estudios de nanomateriales para el sector de la construcción y el sector de energía.

El SDT proporciona medidas simultáneas de cambio de peso (TGA) y flujo diferencial de calor (DSC) en una misma muestra desde temperatura ambiente hasta 1.500 °C. Incorpora un diseño de doble brazo horizontal con compensación automática de dilatación del astil. La señal DSC de flujo de calor se normaliza dinámicamente en función de la señal instantánea de peso a cada temperatura.

El analizador termogravimétrico SDT 2960 posee un horno de arrollamiento bifilar, el cual se mueve horizontalmente facilitando así la carga y descarga de la muestra.

Los componentes fundamentales del sistema son:

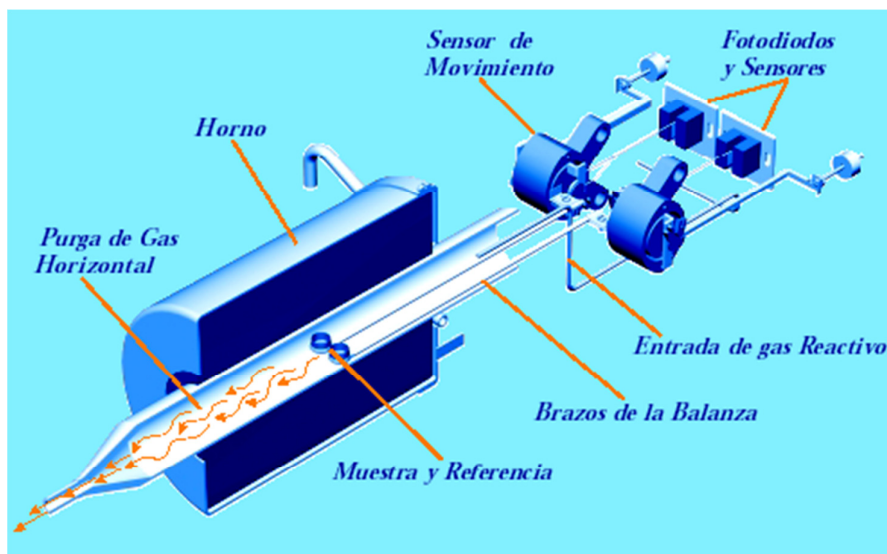


Figura 4.7. Esquema SDT

El rango de Temperaturas del sistema va desde ambiente a 1500°C, pudiéndose alcanzar velocidades de calentamiento desde 0.1 °C/min hasta 100°C/min (en incrementos de 0.01 °C/min) y velocidades de enfriamiento de hasta 50°C/min.

Sensibilidad de la pesada de 0.1 μg , con una variación máxima de la línea de base (ambiente a 1500°C) inferior a 50 μg .

Balanza horizontal de doble balanza y doble brazo paralelo (muestra y referencia) en el mismo horno (ver gráfico 1).

El brazo que corresponde a la muestra está registrando continuamente los cambios de peso que se producen en la muestra, mientras el brazo que corresponde a la referencia corrige efectos en tiempo real como P.ej. expansión de las guías a alta temperatura, cambios en el gas de purga (contenido, nivel de flujo,...), humedad en la atmósfera, etc. que son independientes a la muestra pero que si no se tuvieran en consideración se obtendrían resultados erróneos [6]

Medida directa de la temperatura de la muestra y referencia, necesaria para garantizar la medida exacta de las temperaturas de transición y de la señal de DTA y DSC.

Resolución y sensibilidad de la señal DTA de 0.001°C, con una estabilidad de la línea de base (ambiente a 1500°C) inferior a 0.3°C.

A continuación se presenta un esquema del termopar de medida y de la capsula de muestra y de referencia.

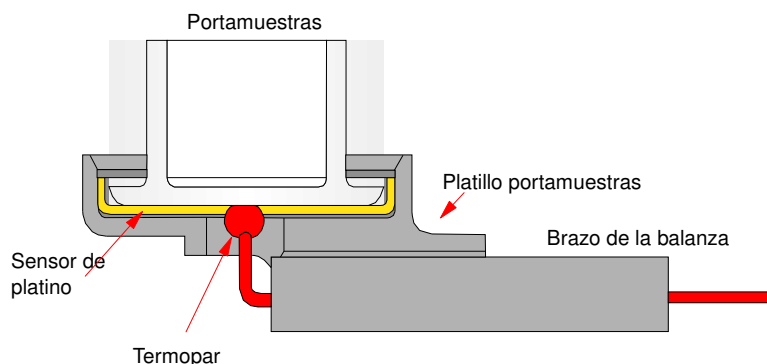


Figura 4.8. Esquema del termopar y cápsulas

La calibración de temperatura se realizó con 5 puntos con patrones metálicos de alta pureza, y utilizando zafiro para asegurar resultados exactos en DSC y DSC normalizado por el peso, tanto en compuestos inorgánicos como en polímeros.

Las señales que proporciona el equipo son:

- % Peso
- Peso Total
- Temperatura
- Tiempo
- Derivada y segunda derivada de peso frente a tiempo o temperatura
- Curvas de adsorción y desorción
- Diferencia de Temperatura
- Flujo de calor (en mW o en W/g)
- Flujo de calor corregido o normalizado por el peso.
- Calores de reacción
- Derivada de la diferencia de Temperatura frente al tiempo (velocidad de calentamiento)

Con esas señales se puede obtener la siguiente información en las muestras del presente trabajo:

- Temperaturas de transiciones
- Temperatura máximas de pico
- Temperatura de Onset y final de transiciones
- Pérdida de peso en micro g, mili g, % peso, etc
- Estabilidad térmica

En los ensayos se han utilizado capsulas de platino debido a su gran estabilidad y a que no hay ningún componente en nuestras muestras que pueda alear con el platino.

4.3.2. Calibración del SDT

Es necesario calibrar el equipo SDT 2960 periódicamente y siempre que se cambie de gas de purga [7].

Las calibraciones del SDT incluyen los siguientes procedimientos:

- • Calibración de la señal de peso TGA. Para ello se realizaron dos ensayos, Uno sin capsulas (en vacío) y otro con dos pesos de calibración cada uno en una posición de muestra y referencia.
- • Calibración de la señal de Delta T. Se utiliza el mismo ensayo sin cápsulas del paso anterior.
- • Calibración de Temperatura: La calibración de temperatura se basa del punto de fusión de metales estándar de alta pureza. Para ello se utilizaron 5 patrones, Zinc (419 °C), plomo (232 °C), aluminio (661 °C), plata (961 °C), oro (1064 °C) y níquel. El onset de los puntos de fusión de estos estándares se comparada con el teórico referenciado en la literatura y se calcula la diferencia de temperaturas que es la utilizada para la calibración de temperatura.
- • Calibración del Flujo de Calor (DSC). La calibración del flujo de calor se basa en el análisis de la curva de Cp del zafiro en un rango de temperatura de 200° C a 1500° C y en el calor de fusión del metal Zinc de alta pureza. Para esta calibración se realiza en primer lugar un ensayo utilizando dos capsulas de alúmina vacías (90 µL) tanto para posición de referencia como para posición de muestra en el rango de temperaturas deseado y a la velocidad de 10° C/min. A continuación se introduce en la capsula de muestra un zafiro estándar como muestra. LA capacidad calorífica medida se compara con la de la literatura en múltiples temperaturas. Se ajusta matemáticamente la diferencia entre ambas Cps teórica y medida y se genera una curva de calibración de flujo de calor (E-curve).
En un tercer ensayo, se mide la entalpía de fusión del Zinc metal de pureza > 99 %. La división de la entalpia teórica (108.7 J/g) por la medida es calculada como la constante de celda.

4.3.3. Procedimiento experimental con STD:

Antes de empezar cualquier ensayo, nos debemos asegurar que las capsulas están limpias. Para el procedimiento de limpieza de la cápsula de platino se utiliza un mechero Bunsen con el que se calienta la capsula hasta que haya desaparecido

cualquier resto del ensayo anterior. Si no es así, se puede introducir la cápsula en un ácido (fluorhídrico por ejemplo) a una concentración del 5 %.

Una vez que nos hemos asegurado de que las cápsulas están limpias, las colocamos encima de cada termopar de platino/rodio y procedemos a la tara. Cuando el peso es estable, el equipo mide exactamente el peso de cada capsula y posiciona la variable peso a cero tanto en la posición de muestra como de referencia.

El equipo está listo para introducir la muestra en la capsula correspondiente y comenzar el ensayo.

4.4. Fuente y controlador PID

La fuente utilizada es :

Programable DC power supply Output 0-75V/% A High resolution 2 mV/0.1 mA USB AC 110-220 V MPD-7505 que puede ser controlada mediante comandos generados por ordenador



Esto nos proporciona una potencia de salida de hasta 375 W lo cual es más que suficiente para esta aplicación.

La proporción de mezcla utilizada es la estequiométrica con la relación 1 : 2.38 (endurecedor : resina epoxi)

El software utilizado para el control de la Fuente y en el que se ha implementado el algoritmo PID es MATLAB R2014a. MATLAB es un entorno computerizado y lenguaje de 4ª generación desarrollado por MathWorks.

Para conectar la cámara y la fuente de alimentación se ha utilizado la herramienta de MATLAB:

```
vid = videoinput('winvideo', 1, 'YUY2_320x240');
                                     "powersupsetup
Src = getselectedsource (vid);
Triggerconfig(vid, 'Manual');
s=serial('COM5');                    %change this if COM is different
(only place)
set(vid, 'TriggerRepeat',inf);
fonpen(s);
```

La cámara se ha ajustado al modo escala de grises. Se ha utilizado la

```
vid.ReturnedColorspace = 'grayscale';
intensity=(double(int16(datapicture(121,161,1,end))));
vid.ROIPosition = [0 0 320 240];      T1=13.1;
                                     %scale values
                                     T2=134.7;

Start(vid);                          %Temp=T1+(T2-
T1)*intensity/255.                    %linear scale if other fit not available
Temp=((3.0729e-06)*(intensity)^3)+((-
0.002072)*(intensity)^2)+(0.88506*intensity)+1.0767
```

intensidad del pixelado para interpolar la temperatura.

Existe un error de menos de 1º C de temperatura entre el método utilizado y la temperatura medida en la cámara.

Para conseguir la relación entre la temperatura y la intensidad del pixelado, se han ajustado los datos de la intensidad y de la temperatura medida por la cámara durante un ensayo.

Este es el programa utilizado por ejemplo, para conseguir una rampa de

```
while t2<timeexp
    t2=toc;
    if Ttarget<Tf && isostart==false
        Ttarget=Ti+ramp*t2

    else
        isostart= true;

        Ttarget=Tf
    end;
run ('tempmesure.m')
e=Ttarget-Temp;
```

velocidad de calentamiento seguida de un isoterma:

El controlador PID controla la salida de la fuente de alimentación. SE ha limitado la salida máxima de intensidad a 1,5 A en la propia fuente de alimentación.

```
integE=integE+ (t2-t1)*e;
DifE= (e-epast)/(t2-t1);
u=Kp*e+Ki*integE+Kd*DifE;
if u<0
    u=0;
end

if u>2
    u=2;
end
output=strcat( ':APPL 75, ',num2str(u));
```

```

If mod (p,dataratio)==0

    time (p3) = t2;
    T(p3)=Temp;
    V(p3)= str2double(query(s, ':MEAS:VOLT?'));
    I(p3)= str2double(query(s, ':MEAS:CURRE?'));
    p3=p3+1;
    subplot(3,1,1)
    drawnow;
    plot(time,T)
    xlabel ( 'time (s)' )
    ylabel ( 'Temperature (°C)' )
    %axis ([0 timeexp Ti Tf+20])

    Subplot (3,1,2)

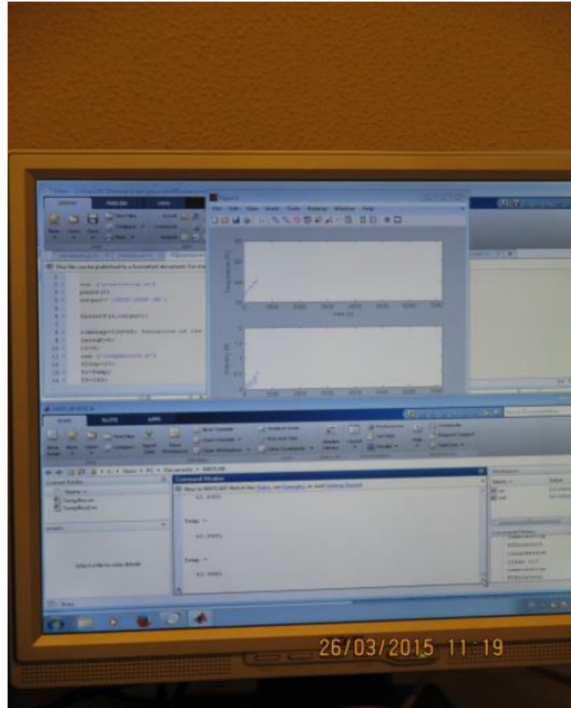
    Drawnow;
    plot(time,I)
    xlabel ( 'time (s)' )
    ylabel ( 'Intensity (A)' )
    %axis ([0 timeexp 0 2])

    Subplot (3,1,3)

    Drawnow;
    plot(time,V)
    xlabel ( 'time (s)' )
    ylabel ( 'Voltaje (V)' )
    %axis ([0 timeexp 0 75])

```

Podemos monitorizar la intensidad de corriente y el voltaje en tiempo real y mostrarlos en pantalla.



La mezcla final de los tres componentes, endurecedor, resina y nanotubos se ha realizado mediante agitación y ultrasonidos simultáneamente.

4.5. Agitador

El equipo agitador utilizado:
heidolph diax 900, 8,000-26,000 rpm



4.6. Cámara Térmica

El control de la temperatura se ha realizado mediante una cámara térmica modelo FLIR E 50. Se podría haber utilizado la propia temperatura que lee el termopar del reómetro DHR2 que se encuentra justo debajo de la geometría desechable inferior. Sin embargo, para un control más preciso de la temperatura, se ha pensado que este sistema era más real y reproducible. La cámara FLIR E50 toma imágenes con una resolución de 240 x 140 pixels. El rango de temperatura de la cámara es de -20° hasta 650° C con una sensibilidad de medida menor de 0,05° C.

Mediante el menú de ajustes, se ha programado la cámara con una emisividad de 0,95 –distancia a objeto de 1 m- tuna temperatura aparente de reflectancia de 20° C y una humedad del 50 %.



4.5 Bibliografía

- [1] TA Instruments, *"Universal Analysis: Operator's Manual"*, 1999.
- [2] B. Cassel, TA Instruments, *"How Tzero Technology Improves DSC Performance"* (2001)
- [3] TA Instruments *"Q Series Getting Started Guide"* (2001).
- [4] Davis, Deer and Warburton J.Sci.Instr. (1968) Vol.I,933-936.
- [5] Tung C-Y M, Dynes PJ, J. Appl. Polym. Sci., Polym. Phys., 35, 437-456 (1996).
- [6] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J Kramer, "Materials Science and technology"; Vol.12, Edwin L. Thomas – Weinheim, New York VCH, 1993.
- [7] TA Instruments, *"Thermal Solutions: User Reference Guide"*, 1999

CAPÍTULO 5

Capítulo 5 Resultados experimentales

El objetivo final del presente trabajo, como se viene comentando, es la consecución de un proceso de curado, que aunque utilice el calor como fuente primaria de aumento de temperatura, ese calor no sea generado por métodos convencionales (horno, mufla, etc...) sino por efecto Joule. Un termoestable base epoxy presenta una conductividad eléctrica muy baja por lo que no es efectivo intentar producir un paso de corriente a través de dicho sistema. Por lo tanto, como se ha comentado, se ha pensado en introducir un material conductor, los MWCNTs. La razón principal es que debido a sus dimensiones y relación de aspecto, el aumento de la conductividad es enorme incluso a concentraciones muy bajas. En este caso utilizamos un 3 % en peso. La razón se discute en el capítulo dedicado a la reología del composite. La cuestión ahora es si esa adición cambia o no la cinética del curado y si las propiedades post curado son o no diferentes. Por ese motivo se ha utilizado en primer lugar la calorimetría diferencial de Barrido con el objetivo de caracterizar el proceso de curado así como el material post curado.

DSC

El tipo de ensayo realizado consta fundamentalmente de 3 pasos:

1. Un primer paso en el que se calienta la muestra a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 290°C .
2. Un segundo paso de enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente.
3. Y un tercer paso de nuevo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en el mismo rango de temperaturas que el paso 1.

Las masas de las muestras son en todos los casos de $6\text{ mg} \pm 0.5\text{ mg}$.

Todos los ensayos han sido realizados en atmosfera de nitrógeno con una purga de 50 ml/min .

A continuación se muestra una comparativa de dos muestras diferentes con 0% MWCNTs.

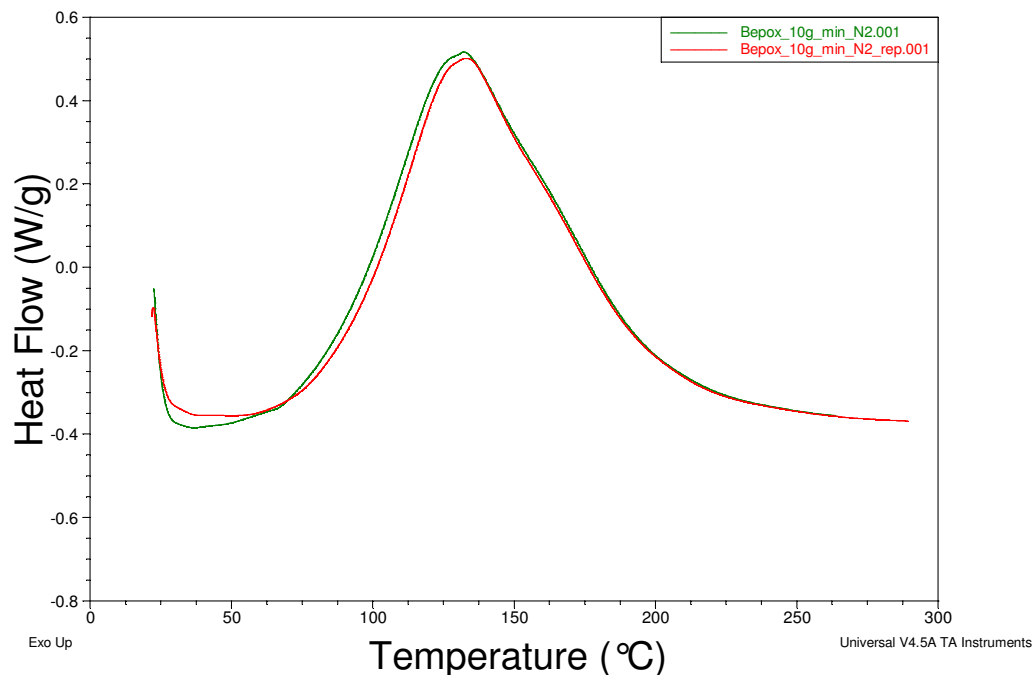


Figura 5.1. Flujo de calor versus temperatura. Primera rampa de calentamiento. Dos ensayos en muestras diferentes.

Se observa en la figura 5.1 que la reproducibilidad es excelente.

El pico de curado muestra una anchura medida en la altura media de unos 70° C lo cual es lo típico para este tipo de sistemas.

Se ha realizado una segunda rampa de calentamiento a continuación para obtener la transición vítrea del material curado (Figura 5.2).

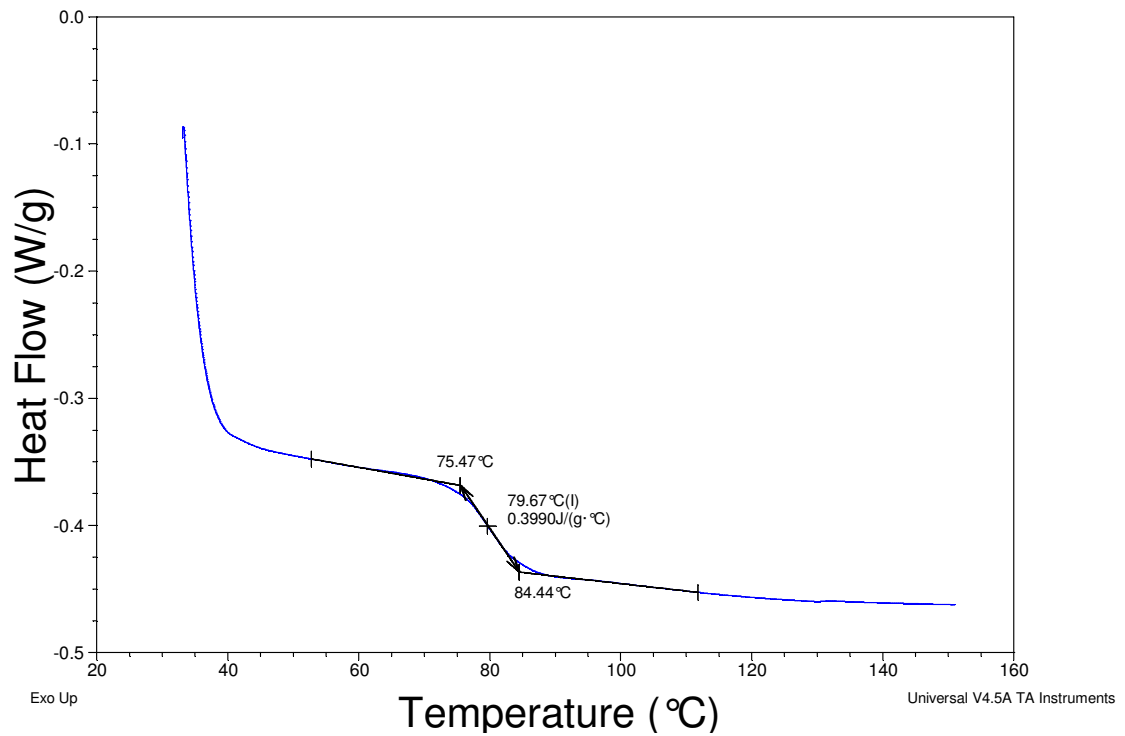


Figura 5.2. Flujo de calor versus temperatura. Segunda rampa de calentamiento.

La transición vítrea infinita presenta un valor de 79.9° C para el material curado en rampa a 10°C /min.

El salto en Cp es de 0.42 J/g °C.

Pasamos ahora a realizar el mismo tipo de ensayo pero en la muestra a la que le hemos añadido un 3 % de MWCNTs. En la Figura 5.3 se muestra la comparación entre los valores de Flujo de Calor del material con 0 % y 3 % de MWCNTs.

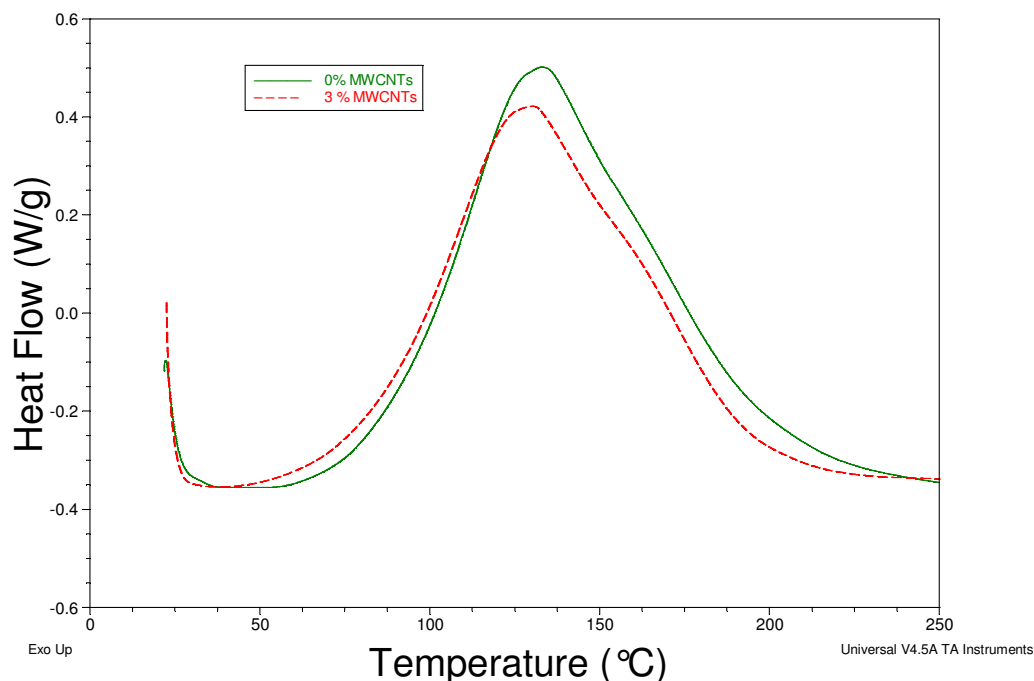


Figura 5.3. Flujo de calor versus temperatura. Primera rampa de calentamiento. Concentraciones 0 % y 3 % MWCNTs.

Se observa en la Figura 5.3 que el curado se produce a temperaturas ligeramente menores.

Y la temperatura de curado es también ligeramente inferior. 133° C para 0% MWCNTs y 129° C para 3 %.

Con el objetivo de estudiar con más profundidad y detalle la cinética de curado de ambos materiales con y sin MWCNTs, se ha utilizado el modelo de Borchard – Daniels.

Este modelo está basado en Una expresión tipo Arrhenius para la dependencia con la temperatura y de orden n para la conversión. Además, lleva implícita la hipótesis de un solo proceso de reacción y que no ocurre ningún proceso de pérdida de masa durante la reacción de curado.

El modelo (B/D) permite el cálculo de la Energía de activación (E_a), del factor preexponencial (Z), del calor de reacción, del orden de reacción (n) y de la constante de velocidad (k) en un único ensayo.

El método fue originalmente descrito por Borchardt y Daniels [1] para soluciones y posteriormente refinado para sólidos por otros investigadores [2]

Este método asume que la reacción sigue una cinética de orden n y que obedece de forma general a la ecuación:

$$d\alpha/dt = k(T) [1-\alpha]^n \quad [5.1]$$

donde

$d\alpha/dt$ = velocidad de reacción (1/sec)

α = conversión

$k(T)$ = constante de velocidad de reacción a una Temperatura específica T

n = orden de reacción.

El modelo B/D también asume un comportamiento tipo Arrhenius del tipo:

$$k(T) = Z e^{-E_a/RT} \quad [5.2]$$

siendo

E_a = Energía de Activación (J/mol)

Z = factor pre-exponencial o factor de Arrhenius dependiente de la frecuencia (1/sec)

R = constante de los gases = 8.314 J/mol K

Sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (1) se tiene:

$$d\alpha/dt = Z e^{-E_a/RT} (1-\alpha)^n \quad [5.3]$$

y tomando logaritmos, llegamos a:

$$\ln [d\alpha/dt] = \ln (Z) - E_a/RT + n \ln [1 - \alpha] \quad [5.4]$$

La ecuación [5.4] puede ser resuelta con una regresión múltiple de la forma general:

$$z = a + bx + cy$$

Donde los dos parámetros básicos ($d\alpha/dt$ and α) se determinan del exotermo de reacción obtenido mediante DSC.

El cálculo utiliza 20 segmentos de la curva espaciados de forma equidistante en temperatura. El primer segmento comienza en el 10 % de la altura del pico y el último segmento termina en el 50 % del área del pico. La representación de $[k(T)]$ versus $1/T$ (Arrhenius plot) debería proporcionarnos una línea recta si las hipótesis asumidas son válidas (Figura 5.5)

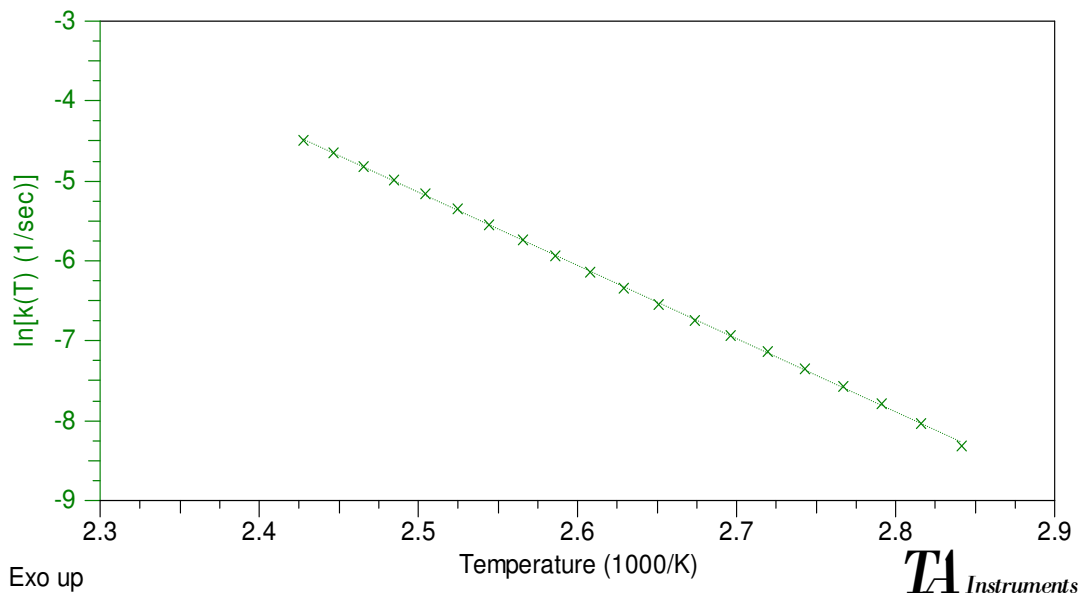


Figura 5.4. Plot de Arrhenius del proceso de curado del material con 0% MWCNTs

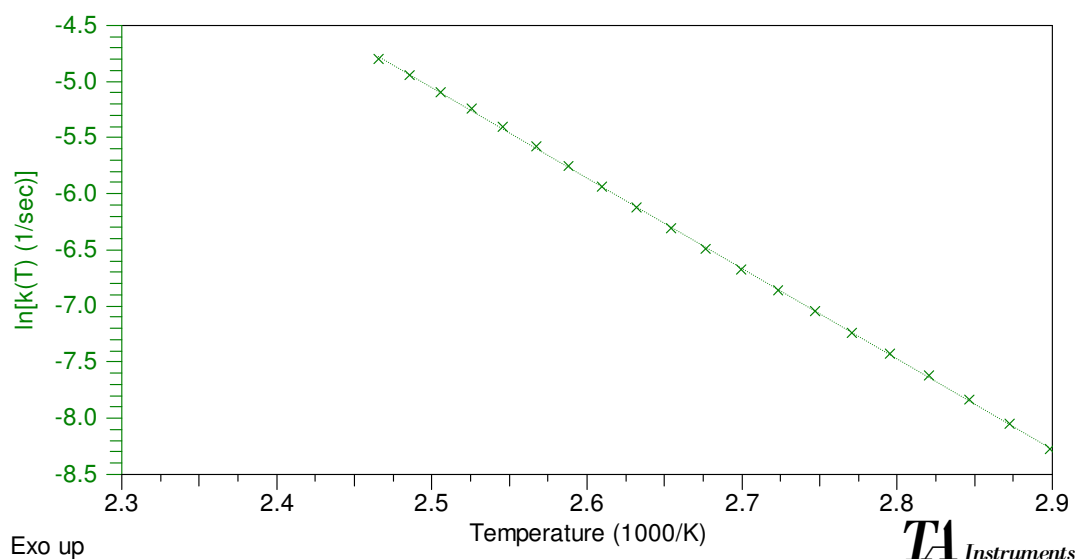


Figura 5.5. Plot de Arrhenius del proceso de curado del material con 0% MWCNTs

Se observa en las Figuras 5.4. y 5.5. que el proceso de curado cumple la segunda hipótesis para una correcta utilización del modelo B & D.

De la Figura 5.5 se obtienen energías de Activación y Factores pre-exponenciales (pendiente y ordenada en el origen).

A partir del modelo de B/D se pueden obtener dos curvas predictivas: Gráficas isotermas y gráficas isoconversionales:

- Las gráficas isotermas proporcionan información del grado de conversión en función del tiempo en condiciones de temperatura constante.
- Las gráficas isoconversionales proporcionan información de temperatura y tiempo para un nivel de conversión específico.

Ambas Figuras predictivas son útiles en el desarrollo y control de las condiciones de reacción siempre con el objetivo de obtener el producto final deseado.

Existen dos condiciones experimentales adicionales que deben ser satisfechas para conseguir resultados aceptables mediante el método de B/D.

- En primer lugar, no debe ocurrir ninguna pérdida de masa durante la reacción química, ya que el peso inicial de muestra es el utilizado en el cálculo del calor de reacción, y se asume que es constante en otros cálculos posteriores. Para asegurar que la masa es constante, la muestra se coloca en una cápsula herméticamente sellada, y el peso se mide tanto antes como después del ensayo.
- En segundo lugar, es necesario evitar efectos de desfase térmico. Por lo tanto, se recomienda no utilizar velocidades de calentamiento superiores a 10°C/min .

Se muestran a continuación los resultados de la aplicación del modelo de B & D en los sistemas BEPOX con 0% MWCNTs y 3% MWCNTs.

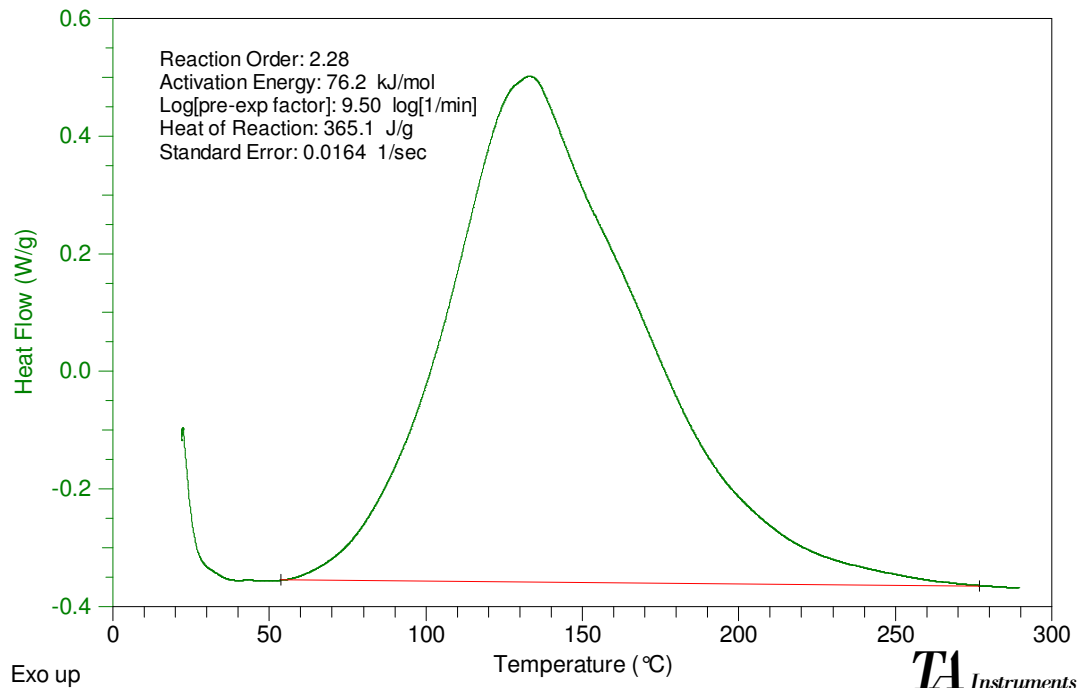


Figura 5.6. Análisis del proceso de curado mediante el modelo de B & D de la muestra BEPOX + 0% MWCNTs.

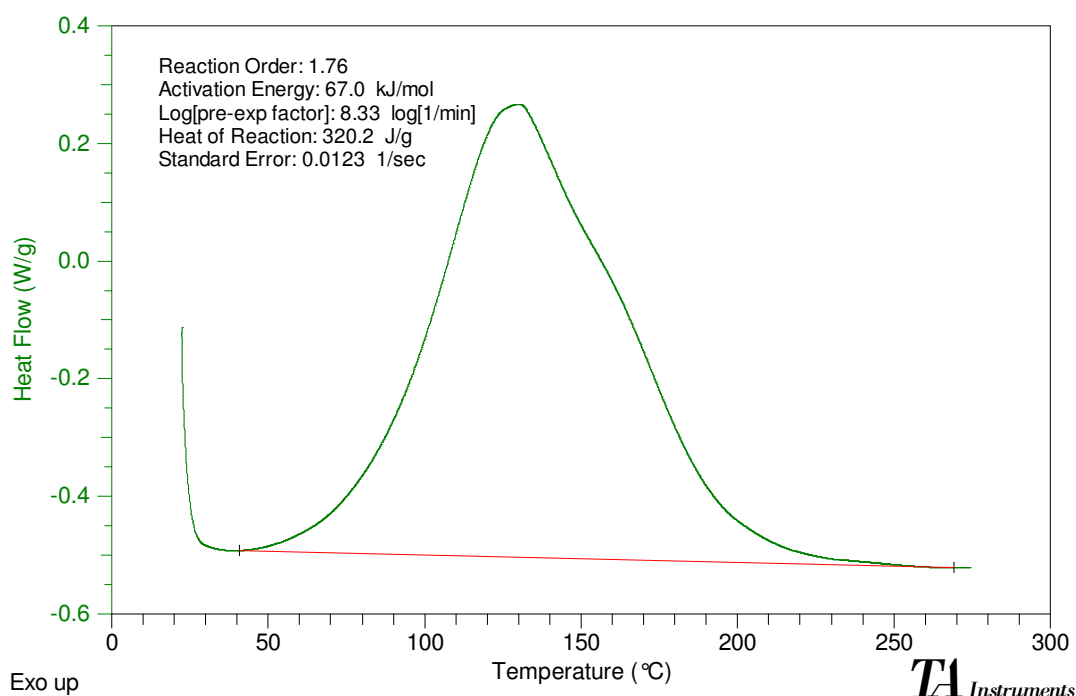


Figura 5.7. Análisis del proceso de curado mediante el modelo de B & D de la muestra BEPOX + 3% MWCNTs.

Se puede observar en la Tabla 5.1 que el calor de reacción es considerablemente menor. Los MWCNTs actúan como impedimentos para la reacción de apertura del anillo oxirano. Este fenómeno también tiene como consecuencia una reducción del factor preexponencial. Sin embargo, lo que es muy interesante es que disminuye en aproximadamente un 13 % la energía de activación lo que indica que la presencia de MWCNTs favorece la reacción de los grupos químicos involucrados en la misma.

Tabla 5.1. Valores cinéticos de los análisis de las figuras 6 y 7.

	Orden de reacción	Energía de Activación (KJ/mol)	Log [factor preexponencial] (log [1/min])	Calor de reacción (J/g)
BEPOX 0%	2.28	76.2	9.50	365.1
MWCNTs				
BEPOX 3%	1.76	67.0	8.33	320.2
MWCNTs				

Utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en los análisis B&D, se pueden obtener los valores de la constante de reacción en función de la temperatura. Los resultados para ambos sistemas BEPOX con y sin MWCNTs se presentan en la figura 5.8.

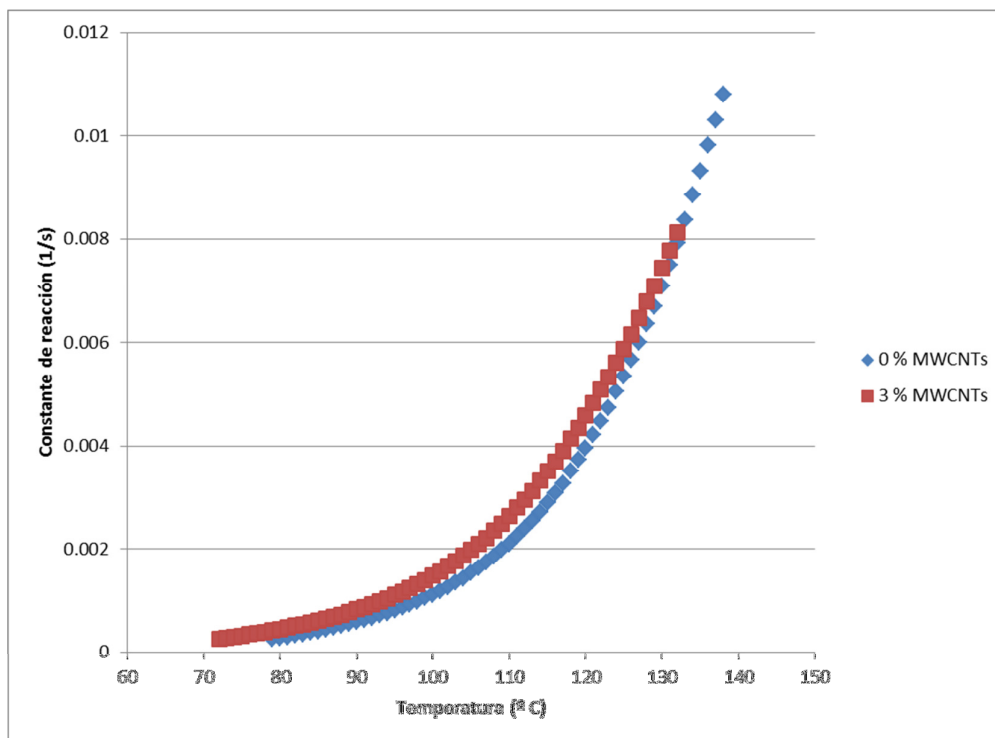


Figura 5.8. Constante de reacción en un función de la temperatura para ambos sistemas BEPOX (0% MWCNTs y 3% MWCNTs).

Se observa en la Figura 5.8 cómo la constante de reacción, que nos indica cuál es la velocidad de reacción, es ligeramente mayor para la muestra con 3% MWCNTs. Una menor energía de activación provoca una mayor velocidad de reacción. Aunque las diferencias son mínimas.

De nuevo, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en los análisis B&D, se pueden obtener asimismo los valores de conversión frente al tiempo. Se ha elegido la temperatura de 40° C par la comparación. Los resultados para ambos sistemas BEPOX con y sin MWCNTs se presentan en la figura 5.9.

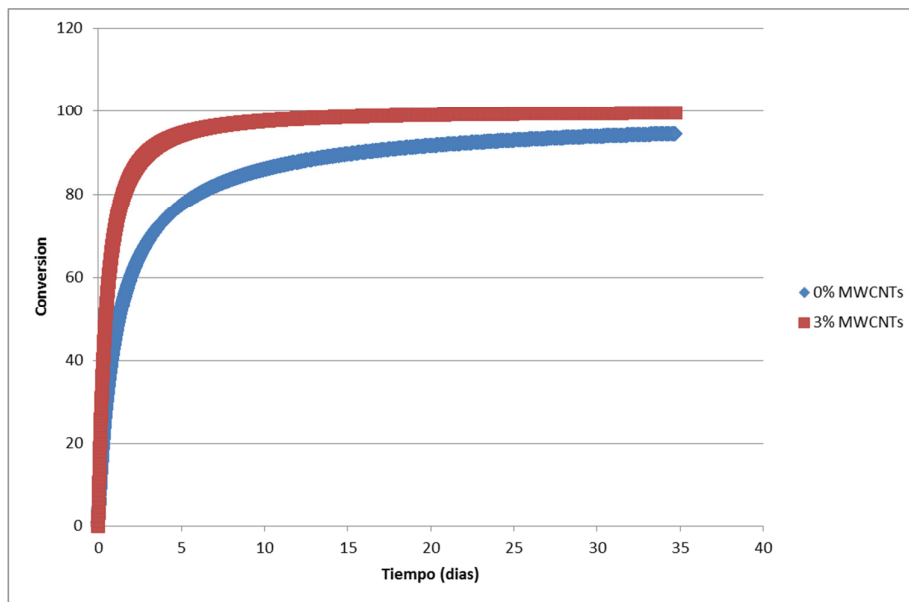


Figura 5.9. Conversión en función del tiempo a la temperatura de 40° C para ambos sistemas BEPOX (0% MWCNTs y 3% MWCNTs).

Debido a una mayor velocidad de reacción, la conversión alcanzada en un mismo tiempo es mayor para la muestra con el 3% de MWCNTs.

Una vez caracterizada la cinética de curado, nos interesa saber si las propiedades del material curado son dependientes de la adición de los MWCNTs. Se presenta a continuación la segunda rampa de temperatura del material con 3% MWCNTs.

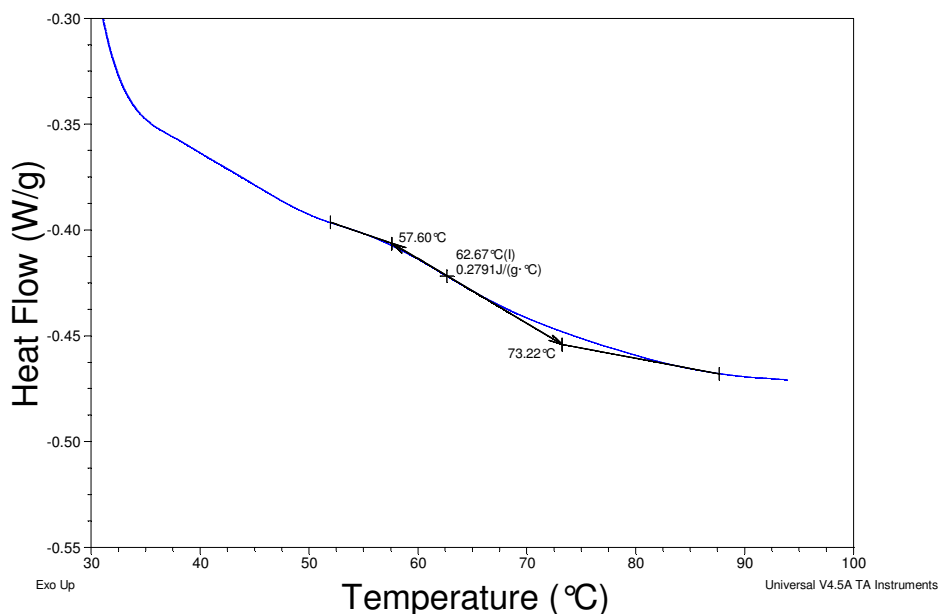


Figura 5.10. Flujo de calor en función de la temperatura, BEPOX + 3 % MWCNTs. Segunda rampa de calentamiento.

La transición vítrea es de 62,7° C, 17° C menor que para el sistema sin MWCNTs. La transición vítrea es ahora mucho más ancha y con un salto en Cp. La adición de MWCNTs está afectando a las propiedades físicas y seguramente mecánicas del sistema.

Del estudio cinético y de DSC se deduce que la adición del 3 % de MWCNTs que es necesaria para aumentar la conductividad de la muestra y por lo tanto para producir el curado por efecto Joule no cambia significativamente la cinética de curado e incluso llega a mejorarla desde un punto de vista de la velocidad de reacción. Es cierto que la Tg infinita disminuye lo que puede ser un problema desde un punto de vista de propiedades mecánicas. Es por esto que se ha realizado un estudio desde este punto de vista del material que se presenta en el capítulo dedicado a reología.

Resultados Experimentales. SDT

Como se ha comentado, la adicción de los MWCNTs aumenta la conductividad eléctrica requisito indispensable para la producción de calor por efecto Joule. Sin embargo, es necesario estudiar si dicha adición provoca cambios en el perfil de degradación del sistema termoestable estudiado. Es decir, la temperatura a la cual se va a producir la degradación del termoestable ya curado, va a depender de la adición de los nanotubos.

Con el objetivo de llevar a cabo esta caracterización, se han realizado ensayos en el equipo SDT2960 a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósferas de nitrógeno y aire entre ambiente y 1000°C . Los ensayos de degradación se suelen realizar en atmósfera de nitrógeno ya que el motivo principal de estos estudios es caracterizar la degradación libre de combustión. Sin embargo, debido a que la aplicación final puede involucrar atmósferas oxidantes, se han duplicado los ensayos realizándolos tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire.

Comenzamos caracterizando los MWCNTs. Los resultados del % en peso en función de la temperatura se muestran a continuación.

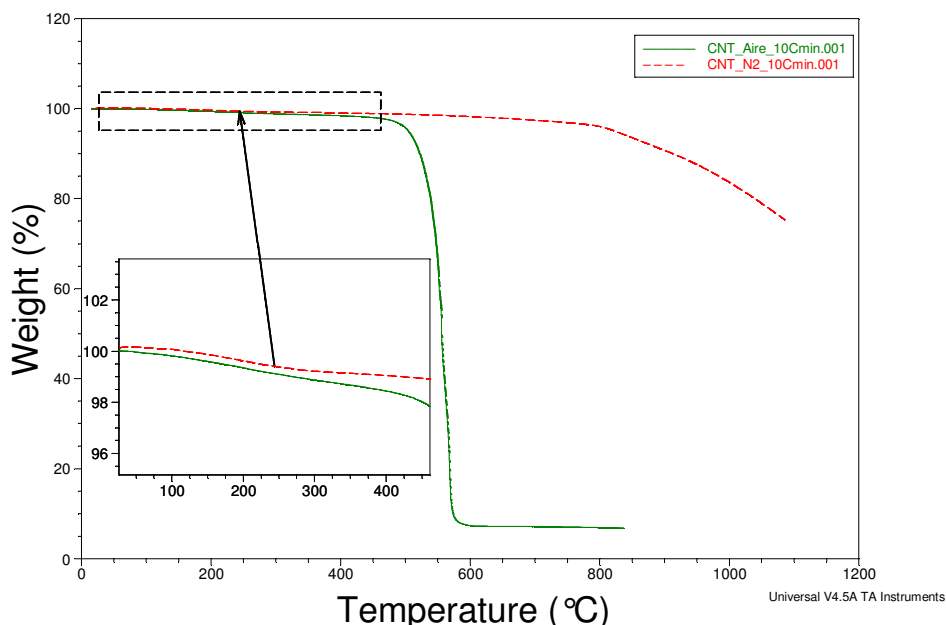


Figura 5.11. % peso en función de la temperatura para los MWCNTs. Dos ensayos realizados en aire y en nitrógeno.

En la figura 5.11 se observa que el material cambia radicalmente su temperatura de degradación en función de la atmosfera utilizada. Para una pérdida de masa del 1 %, en atmosfera de aire es necesario alcanzar los 266° C mientras que en nitrógeno dicho nivel de degradación se alcanza a los 410° C. Este es el comportamiento habitual en materiales carbonosos. En ambos casos se obtiene una pérdida de masa de aproximadamente 0.8 % que es debida al agua intersticial acumulada en los poros de los MWCNTs.

Por lo tanto, intentaremos en los ensayos de curado, no sobrepasar los 200° C para evitar cualquier tipo de degradación térmica de los MWCNTs.

A continuación, caracterizamos la degradación del sistema termoestable BEPOX al que se le ha sometido a un curado en rampa de 10° C/min hasta 220° C. Como en el caso de los MWCNTs, realizaremos los ensayos tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire. Los resultados se muestran en la siguiente figura.

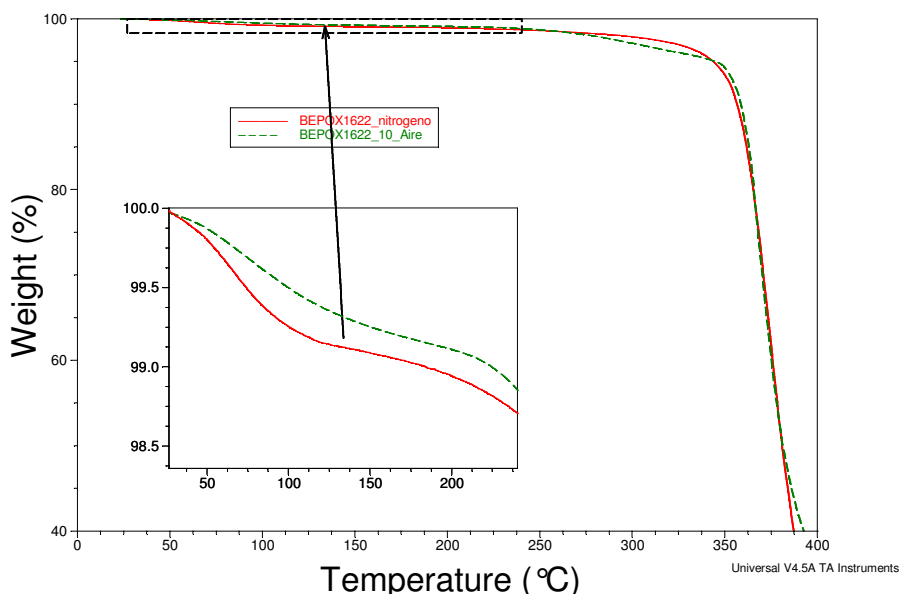


Figura 5.12. % peso en función de la temperatura para el sistema BEPOX con 0 % MWCNTs. Dos ensayos realizados en aire y en nitrógeno.

Se observa en la Figura 5.12 que el comienzo de la degradación es poco dependiente de la atmosfera utilizada. La temperatura a la cual se produce un 1 % de pérdida de masa es para el ensayo hecho en atmosfera de nitrógeno 173° C y para el

realizado en aire 224° C. También para el termoestable BEPOX se obtiene una pérdida inicial en torno al 0.7 % debido a humedad presente en la muestra. Por lo tanto, fijaremos el límite de 150° C como máximo para las temperaturas de curado.

La cuestión ahora es estudiar si existe algún efecto sinérgico entre los nanotubos y el termoestable base epoxy. Y si la presencia de los MWCNTs influye en la temperatura de degradación.

A continuación se muestran los ensayos de % en peso en función de la temperatura para el sistema BEPOX con con 0 %, 1,5 %, 3 % y 5 % MWCNTs en nitrógeno.

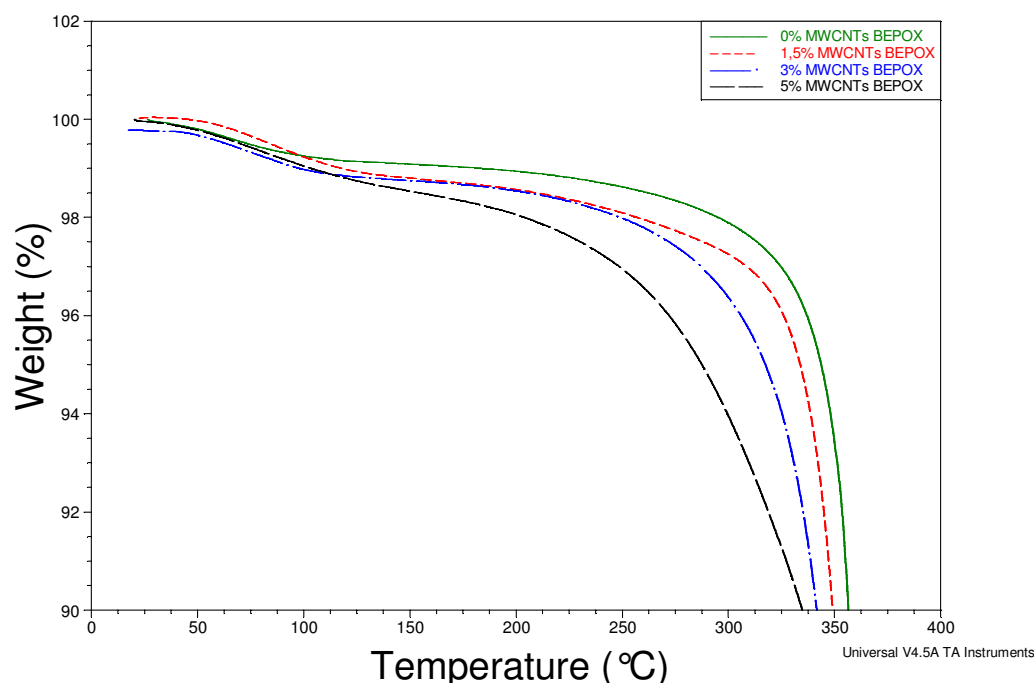


Figura 5.13. % en peso en función de la temperatura para el sistema BEPOX con 0 %, 1,5 %, 3 % y 5 % MWCNTs en nitrógeno.

Se observa en la figura 5.13 cómo la presencia de los nanotubos disminuye la temperatura de degradación.

Para otros sistemas con matrices base polimérica termoplástica, esta influencia es mucho menor [3]. En este caso, la razón de esta dependencia más acusada es el menor grado de curado alcanzado al aumentar el contenido en nanotubos. A mayores

concentraciones, como se ha visto, la entalpia de curado es menor lo que implica una menor fuerza de red. Es decir, la red tridimensional formada durante el proceso de curado presenta un mayor peso molecular entre puntos de entrecruzamiento. Por lo tanto, la temperatura de degradación se desplaza a menores temperaturas. Para una concentración del 3 %, podemos seguir estando seguros de que 200° C es un límite de temperatura seguro para no encontrarnos con problemas de degradación en atmósfera de nitrógeno.

Realizamos los mismos ensayos con atmosfera de aire.

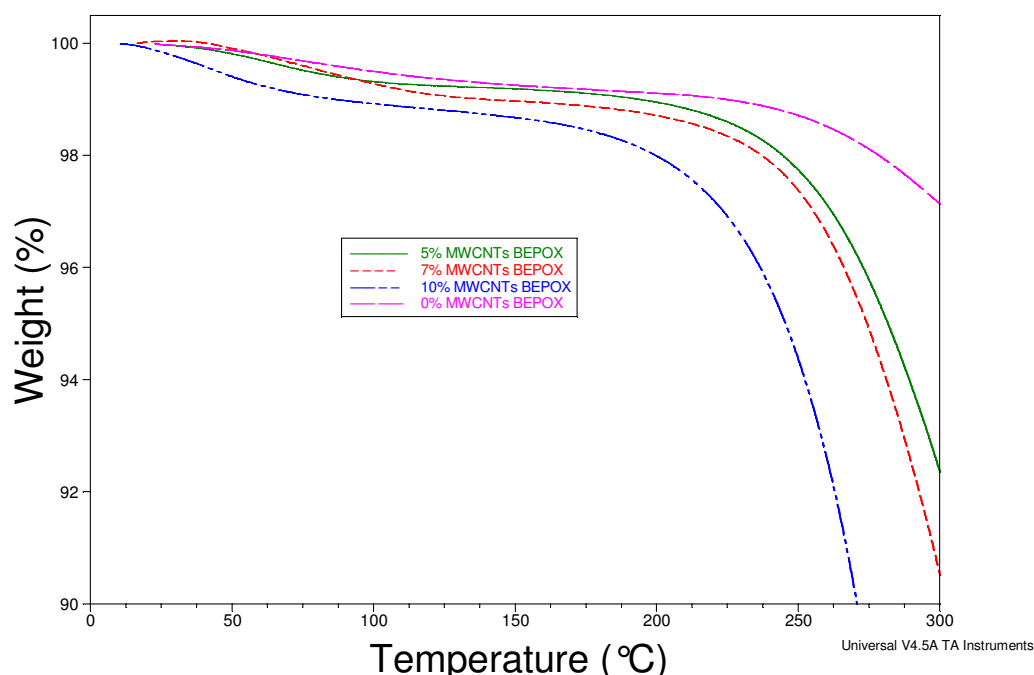


Figura 5.14. % en peso en función de la temperatura para el sistema BEPOX con 0 %, 5 %, 7 % y 10 % MWCNTs en aire.

Se han realizado los ensayos a estas concentraciones para que se observe mejor el efecto de los nanotubos en la temperatura de degradación ya que en atmosfera de aire, esta es menor. De nuevo, para una concentración del 3 % (menor que el 5 %) la temperatura límite de 200° C es, creemos, adecuada.

Reología. Implementación en un reómetro.

La implementación se ha realizado en un equipo DHR (TA Instruments, New Caste, DE, USA).

Los platos utilizados han sido los que comercialmente están disponibles para su utilización en mediciones dieléctricas. Constan de dos platos desechables de aluminio de 25 mm de diámetro. El inferior presenta una anillo alrededor (drip channel) que sirve de protección para una posible salida de muestra. Estos platos de aluminio son los que están directamente en contacto con la muestra.

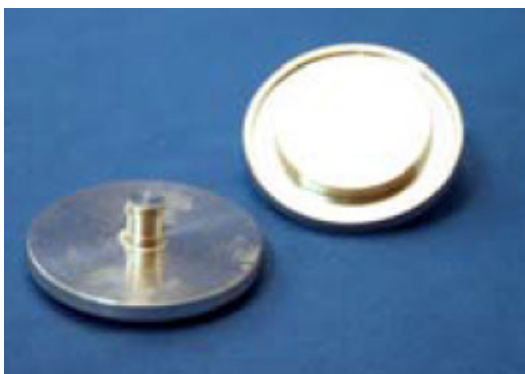


Figura 5.15. Platos desechables de aluminio

Estos platos están aislados del resto de la geometría y del reómetro mediante un material cerámico aislante. Los cables que provienen de la Fuente de corriente continua tocan directamente a ambos platos desechables en ambas posiciones superior e inferior.

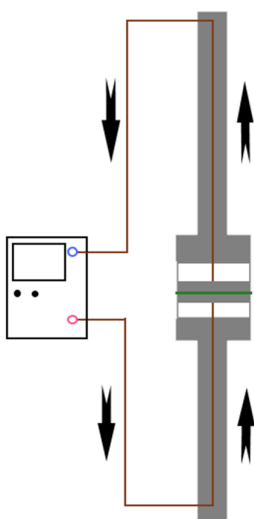
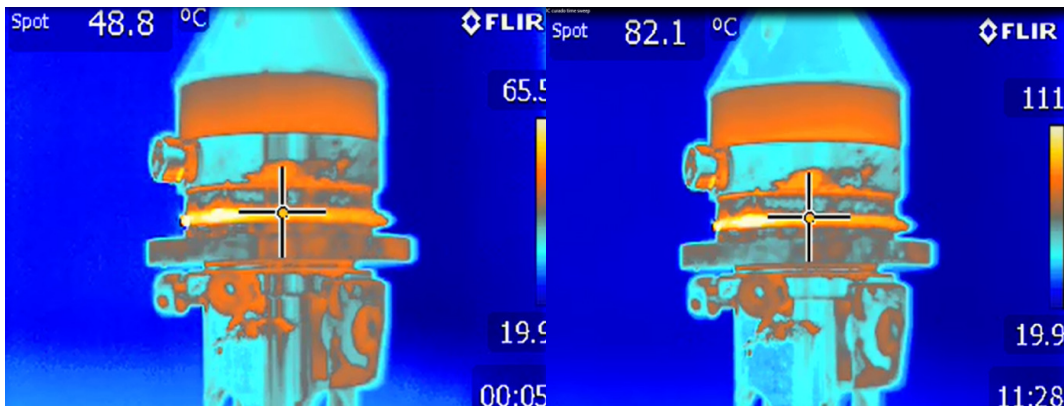


Figura 5.16. a) Colocación de los platos desechables de aluminio en el reómetro. b) esquema del montaje de dichos platos, la geometría y la fuente de alimentación utilizada

Para la lectura de la temperatura se ha utilizado una cámara termográfica. El valor de temperatura es leído por el programa MATLAB. La fuente de corriente DC también es controlada por dicho programa. De esta forma se ha generado un programa que controla la intensidad de corriente para conseguir el perfil de temperaturas deseada mediante un control Potencial Integrador derivativo (PID).

La medición de temperatura como se ha comentado se ha realizado con una cámara termográfica.

En las figuras 5.17 a) y 5.17 b) se muestra las lecturas. A 48.8° C y a 82.1° C



Figuras 5.17a y 5.17b. Termografía de la geometría utilizada y de la muestra a temperaturas de muestra de 48.8° C y 82.1° C.

Éste es un esquema del diseño experimental:



Figuras 5.18. Esquema del diseño experimental

Como hemos comentado el diseño consta fundamentalmente de 5 partes, la muestra que va a ser calentada por efecto Joule. El reómetro que obtendrá las propiedades reológicas durante el curado, la cámara térmica que medirá la temperatura de la muestra, la fuente de alimentación que nos proporcionará la intensidad de corriente y el voltaje adecuado y el ordenador en el que entra la señal de temperatura la cual es utilizada por el software MATLAB para controlar el voltaje adecuado al perfil de calentamiento deseado.

Comentamos ahora brevemente en que consiste el efecto Joule.

El calentamiento por efecto Joule, también conocido por calentamiento óhmico o calentamiento resistivo, es el proceso por el cual, el paso de corriente eléctrica a través de un conductor produce calor. La cantidad de calor generado es proporcional al cuadrado de la intensidad de corriente de manera que:

$$Q \propto I^2 \cdot R \cdot t \quad [5.5]$$

Resultados y discusión

En primer lugar, se muestran los ensayos dieléctricos realizados a temperatura ambiente. En este caso, no se ha aplicado ninguna cizalla mecánica. Solamente un voltaje sinusoidal de 0.02 V (que no produce calentamiento) y se mide la intensidad sinusoidal de salida. Lo cual permite obtener las propiedades dieléctricas y de ese modo la conductividad (S/m) de las diferentes muestras como se explica en el apartado de teoría dieléctrica.

En la figura 5.19 se presentan los valores de conductividad en función de la frecuencia para la resina más endurecedor con 3 % de MWCNTs (verde) sin curar, resina más endurecedor con 3 % de MWCNTs (verde) sometida a un proceso de curado que asegura el 100 % de conversión (roja), los MWCNTs compactados en una pastilla de diámetro el de la geometría y espesor de 500 micras (azul), y la resina más endurecedor son los MWCNTs sin curar (naranja).

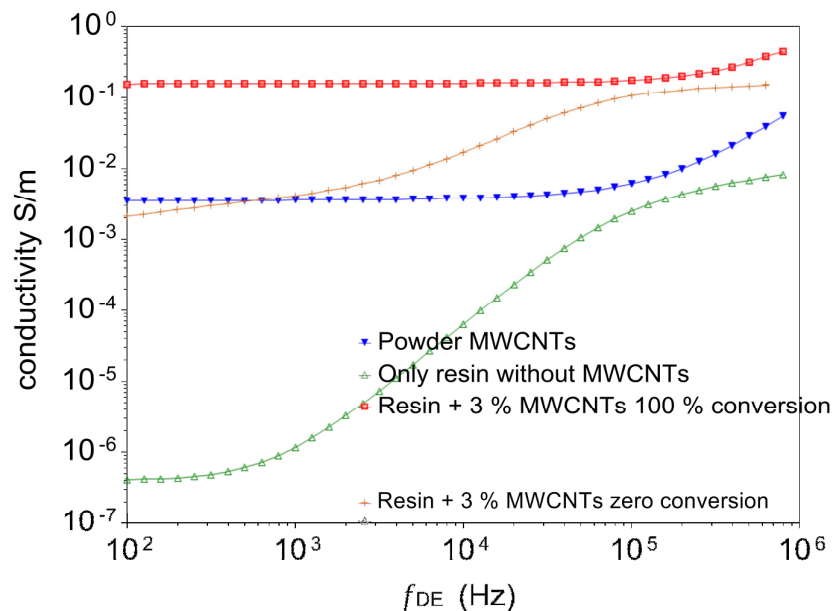


Figura 5.19. Conductividad versus frecuencia para la muestra en polvo MWCNTs, resina BEPOX sin MWCNTs, y resina BEPOX con un 3 % MWCNTs a la conversión cero y 100 %.

La concentración de 3 % de MWCNTs aumenta dramáticamente la conductividad de la resina con un salto de casi 4 décadas. Cuando existe una dependencia de la conductividad con la frecuencia, significa que en el rango de frecuencias donde la conductividad aumenta, se produce un fenómeno de relajación. Es decir que la parte imaginaria de la permitividad compleja aumenta debido a la presencia de una relajación. Es realmente interesante observar que el material completamente curado presenta una conductividad mayor que la resina con 0 % de conversión. Esto implica que durante el proceso de curado, la conductividad va a ir en aumento lo que disminuye la resistividad. Es decir, que para producir el curado por efecto Joule, será necesario aumentar la intensidad de corriente que circule por la muestra.

Aunque partimos de la hipótesis de que el sistema termoestable epoxy BEPOX no es lo suficientemente conductor para producir un aumento de temperatura adecuado, igualmente realizamos el ensayo correspondiente de verificación. Es decir, realizamos la mezcla de los dos componentes BEPOX, y sin añadir los MWCNTs, introducimos la mezcla entre los platos del reómetro. A continuación aplicamos el máximo voltaje entre dichos platos/bornes. La lectura de la intensidad permanece en cero. En la siguiente gráfica se representa la temperatura en función del tiempo.

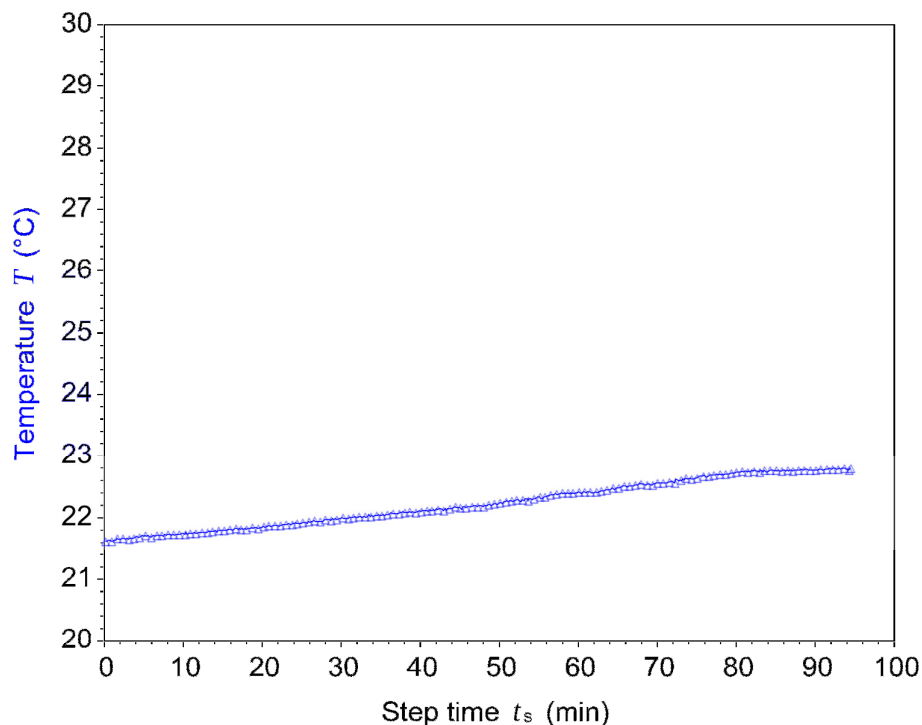


Figura 5.20. Temperatura en función del tiempo.

Se observa en la figura anterior cómo no existe aumento de temperatura apreciable. El ligero aumento de temperatura es debido a que el laboratorio se encuentra a una temperatura constante de 23° C y existe además un ligero aumento de la misma debido al curado que se produce a temperatura ambiente.

Necesitamos conocer asimismo cuál es la viscosidad media del termoestable BEPOX sin reaccionar, es decir a conversión cero, y si la viscosidad presenta un comportamiento Newtoniano. Esta información nos da una idea de la facilidad con la que se podrán añadir y mezclar posteriormente los MWCNTs. Uno de los ensayos que se pueden realizar es el de barrido en frecuencias con una deformación dentro del régimen lineal. Presentamos a continuación la viscosidad compleja en función de la frecuencia.

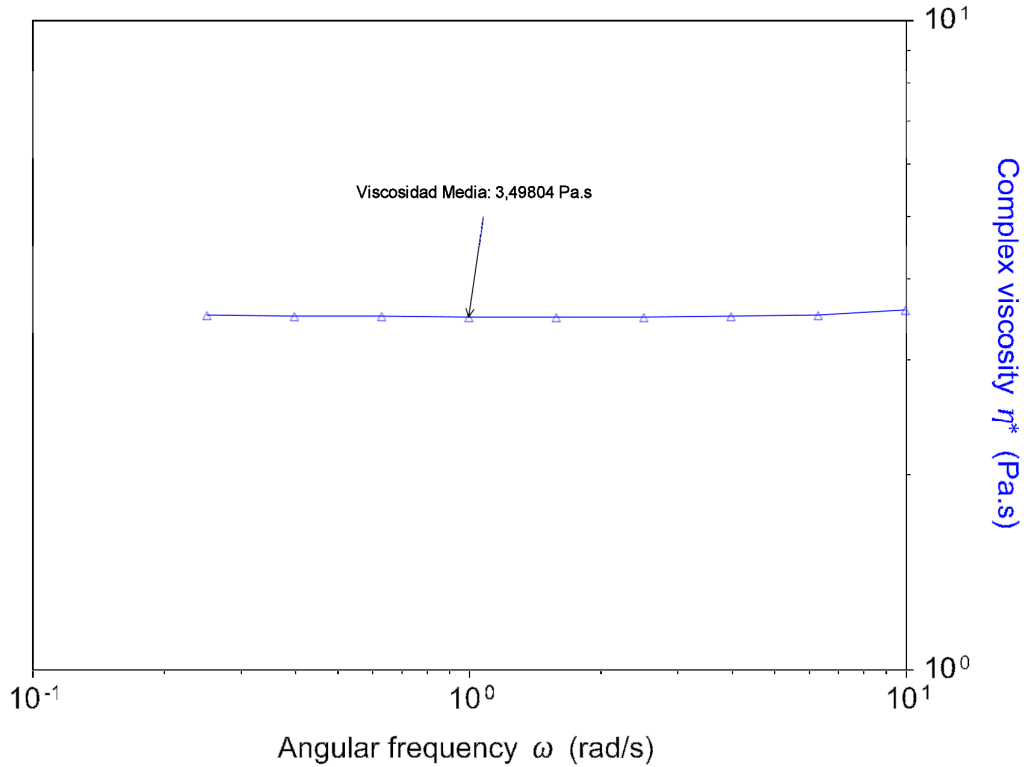


Figura 5.21 Viscosidad Compleja en función de la frecuencia angular.

Se observa en la anterior figura como la viscosidad es independiente de la frecuencia, lo que indica un comportamiento newtoniano presentando un valor medio de aproximadamente 3,5 Pa s.

De todo lo comentado anteriormente se deduce, por lo tanto que es necesario aumentar la conductividad del sistema termoestable. Para ello, necesitamos conocer la concentración de la percolación, es decir, la concentración a partir de la cual, existe una unión física entre los nanotubos. Lo cual implica que se forma una red tridimensional conductora. Para conocer dicha concentración, acudimos a la teoría de la percolación [4] (la cual hemos visto en el capítulo 3)

Tenemos entonces que:

$$\log(G') = A + B \log(\phi - \phi_0). \quad [5.6]$$

Donde:

G' es el módulo plateau, o módulo de almacenamiento tomado en la frecuencia donde se obtiene un mínimo en el módulo de pérdida, ϕ es la concentración de los nanotubos y ϕ_0 es la concentración de la percolación.

Para obtener los valores de G' , se han realizado, por tanto, barridos de frecuencia con una deformación dentro del régimen lineal, a tres concentraciones 5 %, 7 % y 10 %. La temperatura de ensayo es ambiente y no existe reacción de curado durante el ensayo. Los resultados se muestran en la siguiente figura.

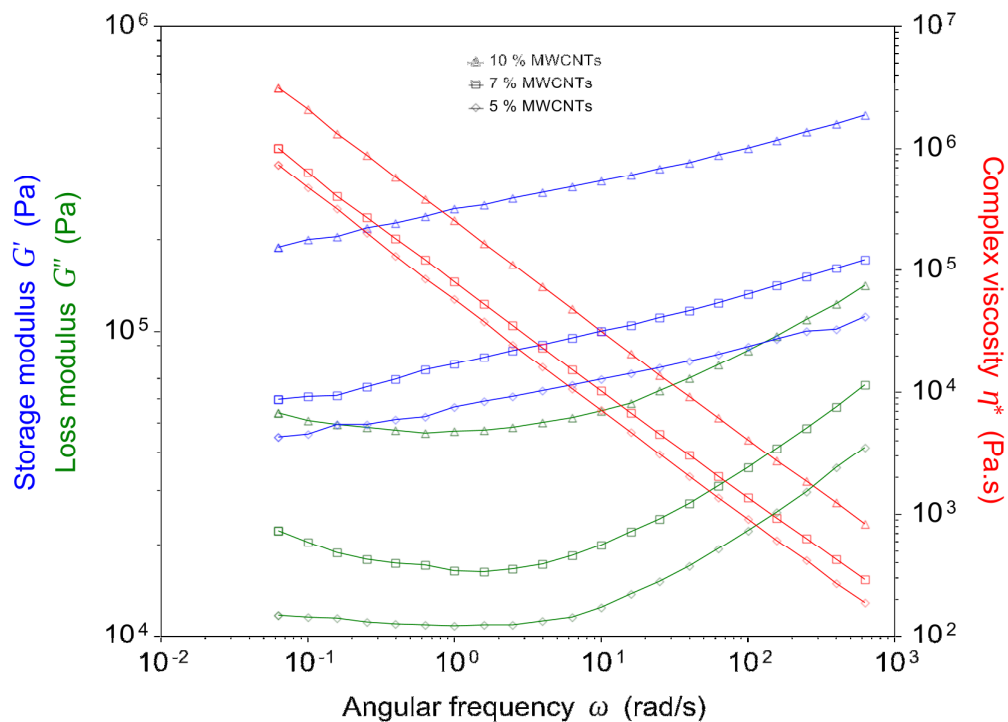


Figura 5.22 G' , G'' y viscosidad compleja en función de la frecuencia angular.
Concentración MWCNTs 5 %, 7 % y 10 %.

En la figura anterior se observa cómo, para todas las concentraciones, y en todo el rango de frecuencias, el módulo elástico es mayor que el viscoso. Éste es el comportamiento esperado de una red percolada. También se observa el mínimo en G'' como paso entre la zona de relajación y la zona vítrea. Aumentando la concentración de MWCNTs, se observa un aumento tanto en el módulo elástico como en el viscoso. Utilizando G' en el módulo plateau y la expresión [5.2] se obtiene una

concentración de percolación de 2,3 %. Este es el motivo de haber elegido la concentración del 3 % para conseguir el aumento de conductividad requerido.

En primer lugar, se intentó trabajar con un PID en el que no se tuviesen términos ni integrador ni derivativo. Es decir, únicamente termino proporcional. La razón principal de intentar esta primera aproximación se basa simplemente en la idea de que se intentará implementar este sistema de curado en un nivel industrial donde se requieren sistemas sencillos de control. A continuación procedemos con el curado propiamente dicho mediante el paso de una corriente a través de la muestra añadiendo los Nanotubos de Carbono.

El perfil de temperaturas comandado es, de 2º C/min hasta 100º C, a continuación isoterma durante 50 minutos, aumentar la temperatura hasta 110º C de nuevo a 2º C/min e isoterma durante 30 minutos.

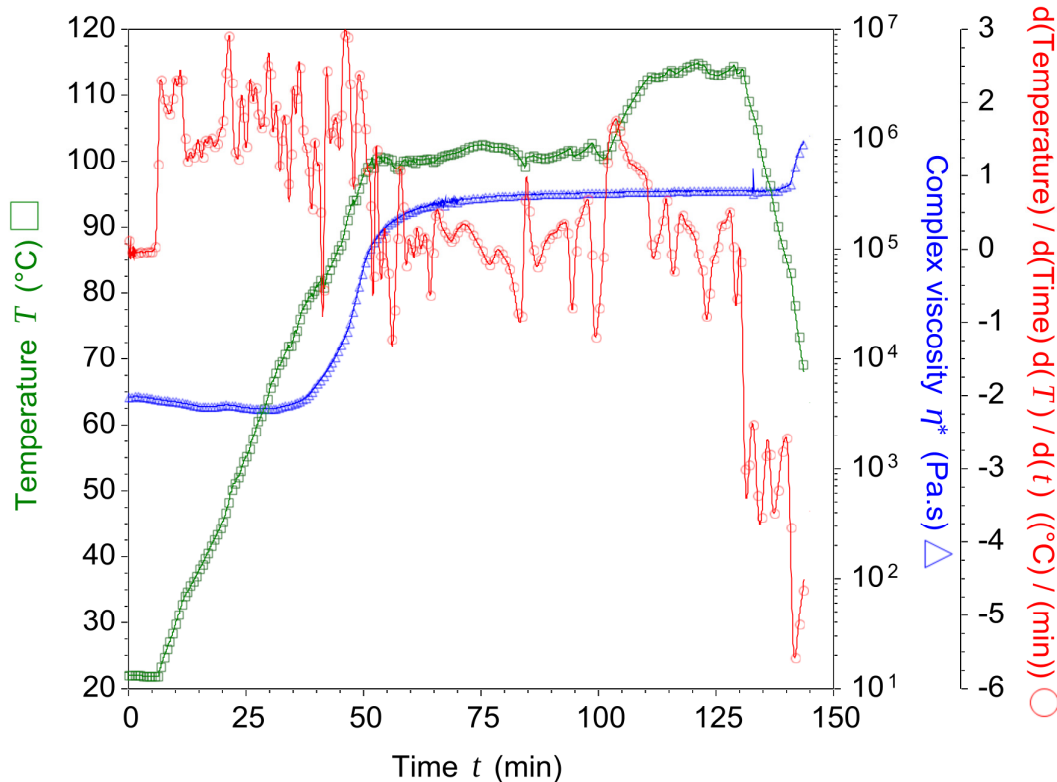


Figura 5.23 Temperatura, velocidad de calentamiento y viscosidad compleja frente al tiempo de ensayo.

Se puede observar cómo el perfil de temperaturas que se produce es el comandado, sin embargo, al ser el control de la fuente de alimentación mediante únicamente el término proporcional, la velocidad de calentamiento no es en absoluto lineal y la temperatura no sigue un perfil continuo. De todas formas, en función del tipo de aplicación, quizás con este control sea suficiente.

En el siguiente ensayo se muestra un perfil reológico en el que no se utilizó el término derivativo. Es decir, pasamos ahora a tener un Control PI. El objetivo de velocidad de calentamiento era de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, también se le pidió al controlador que al llegar a una temperatura de 72°C , la fuente de alimentación dejará de aplicar un voltaje y por lo tanto una intensidad de corriente sobre la muestra. Los resultados se muestran a continuación.

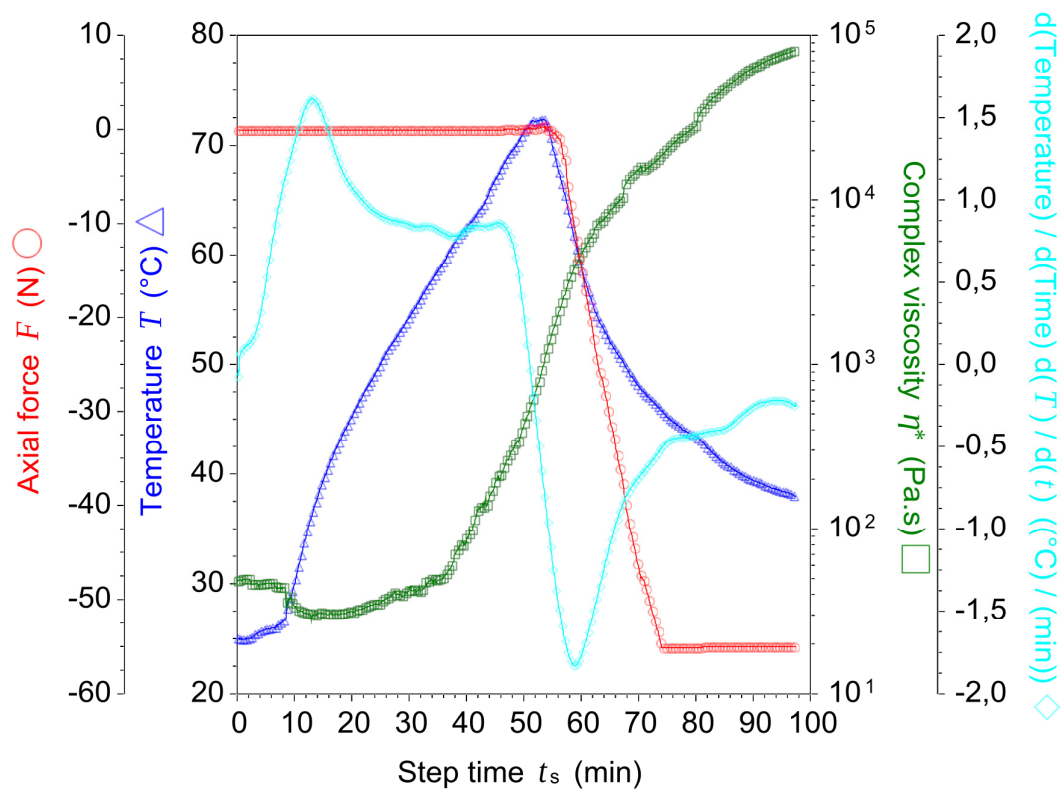


Figura 5.24 BEPOX + 3 % MWCNTs. Fuerza Axial, Temperatura, Velocidad de Calentamiento y Viscosidad Compleja frente al tiempo de ensayo.

En los 10 primeros minutos de ensayo no se activó el controlador y por consiguiente no hay diferencia de potencial aplicada. A partir del minuto 10, se activa el controlador. El objetivo es de 1°C/min como se ha comentado. Rápidamente la temperatura aumenta observándose un overshoot en la señal de velocidad de calentamiento (dT/dt), de 0.7°C/min aproximadamente. Es decir, la velocidad comandada es de 1°C/min pero la velocidad llega a 1.7°C/min . Este overshoot tiene una anchura aproximada de unos 12 minutos. A partir entonces la velocidad de calentamiento presenta un pequeño mínimo en el que se llega a una velocidad de calentamiento de 0.8°C/min . En un tiempo absoluto de 50 min, la velocidad de calentamiento es de 0.95°C/min . A los 72°C , se ha comandado que la fuente de alimentación deje de aplicar una diferencia de potencial. Por lo tanto, la temperatura comienza a disminuir al ser un sistema abierto. Dicha disminución es exponencial como corresponde a un sistema enfriado por un gradiente de temperaturas entre la muestra y el ambiente que disminuye al disminuir la propia temperatura.

Si observamos la viscosidad compleja, ésta permanece constante hasta alcanzar aproximadamente los 55°C que es la temperatura a la que comienza a producirse un aumento en el flujo de calor en los ensayos de curado por DSC tal y como observamos en el capítulo correspondiente.

En la figura anterior, se ha representado asimismo el valor de la fuerza axial. Como se ha comentado en el capítulo de descripción de equipos, el cojinete magnético con el que cuenta el reómetro DHR2, es también utilizado para medir los esfuerzos normales a la dirección de cizalla generados por la muestra. En este caso, los termoestables presentan un fenómeno que se denomina “shrinkage”, es decir, una disminución de su volumen al producirse la reacción de curado. En el ensayo que se discute se ha mantenido un “gap” o distancia entre platos constante. Por lo tanto, en una temperatura cercana a la gelificación (y en este caso favorecido por el enfriamiento), se produce una contracción de muestra que aumenta la fuerza axial generada en el plato superior. El límite máximo del equipo es de 57 N. al alcanzar dicha fuerza normal.

El aumento del valor de la viscosidad compleja es exponencial hasta alcanzar la temperatura de 70°C donde, debido al cambio en la velocidad de calentamiento, la viscosidad compleja sigue aumentando pero a una velocidad menor.

Pasamos ahora a utilizar un control PID con valores de $P = 0,05$, $I = 0,01$, $D = 0,01$.

En la figura 5.25 a se representa V/I en función de la temperatura en un ensayo en el que se ha controlado mediante loop cerrado una velocidad de calentamiento de 2°C/min hasta 120°C . En la figura 5.25 b se presenta la temperatura en función del tiempo así como su regresión lineal. En la figura 5.25 c, se presenta el calor generado en el tiempo en el ensayo a 2°C/min en función de la temperatura.

Es necesario resaltar que debido a que la geometría y muestra no están aisladas existen pérdidas de energía, por convección fundamentalmente, durante el ensayo. Por lo tanto gran parte del calor generado no es utilizado en el curado sino que se pierde y este efecto es mayor cuanto mayor es la temperatura. Si este sistema fuese empleado por ejemplo en la reparación de una grieta, la potencia necesaria sería considerablemente menor.

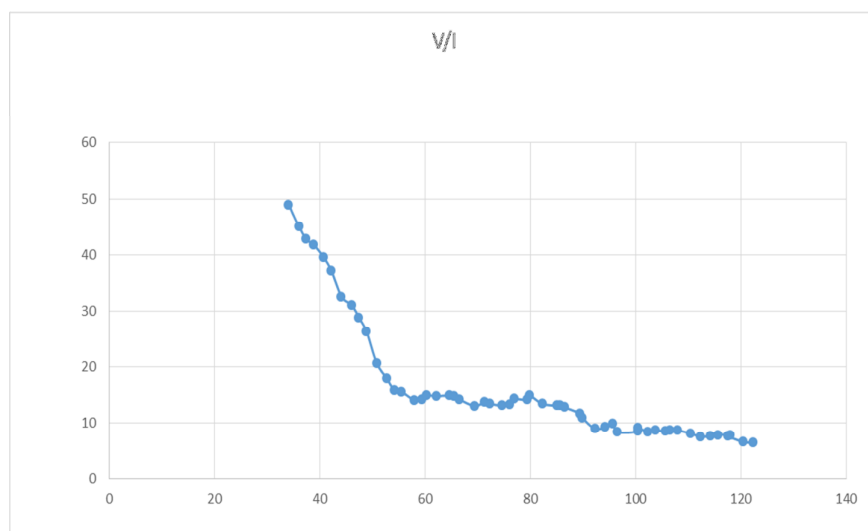


Figura 5.25 a. V/I en función de la temperatura durante la rampa a 2°C/min controlando la intensidad que circula por la muestra.

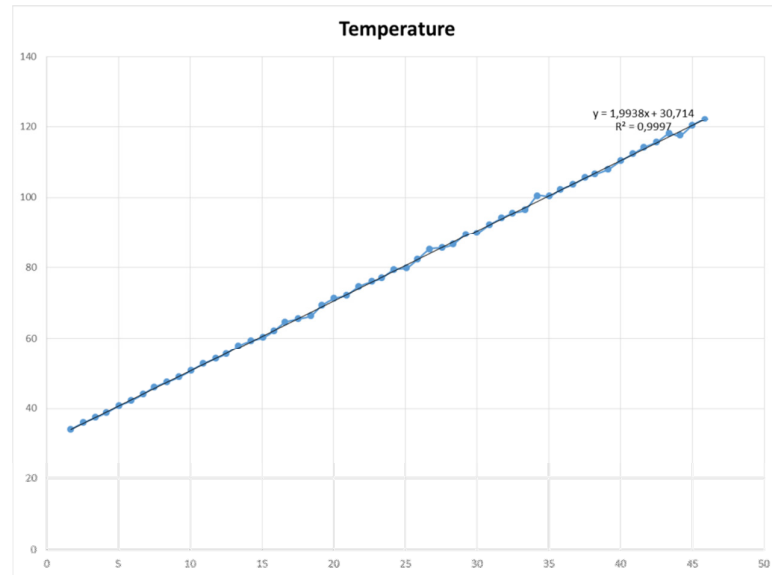


Figura 5.25 b. temperatura (° C) en función del tiempo (min) durante la rampa a 2° C/min controlando la intensidad que circula por la muestra.

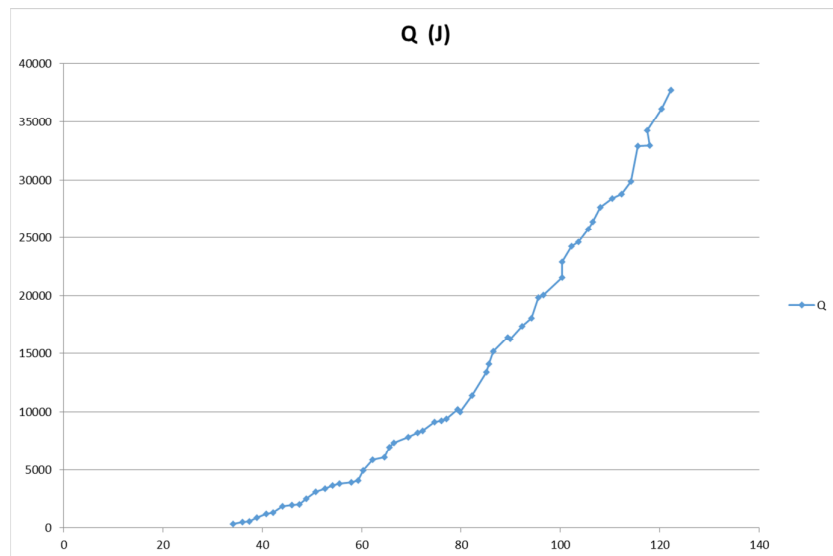


Figura 5.25 c. Calor acumulado generado por efecto Joule en función de la temperatura.

Se observa en la figura 5.25 b cómo el control de la velocidad es excelente. La pendiente de la temperatura (° C) con respecto al tiempo (minutos) es de 1.9938° C/min con una regresión de 0.9997.

Debido a que la forma de la muestra es conocida, podemos calcular la resistividad de la muestra como

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

La Resistencia la calculamos como la división de la diferencia de potencial aplicada entre la intensidad que atraviesa la muestra. Para una sección = πr^2 donde $r = 0.0125$ mm. Sección = $49.0873 \text{ mm}^2 = 0.000490873 \text{ m}^2$. Con un gap de 0.0005 m, la resistividad comienza en valores de 4.9 hasta $0.45 \text{ Ohm}\cdot\text{m}$.

A continuación se muestran diferentes perfiles reológicos para varios perfiles de temperatura comandados.

En la figura 5.26 se ha realizado un ensayo en el que se ha comandado un perfil de temperatura en el que se aumenta la temperatura de forma abrupta alcanzando velocidades de 17.5° C/min hasta una temperatura de 73° C y a continuación una velocidad de 0.05° C/min .

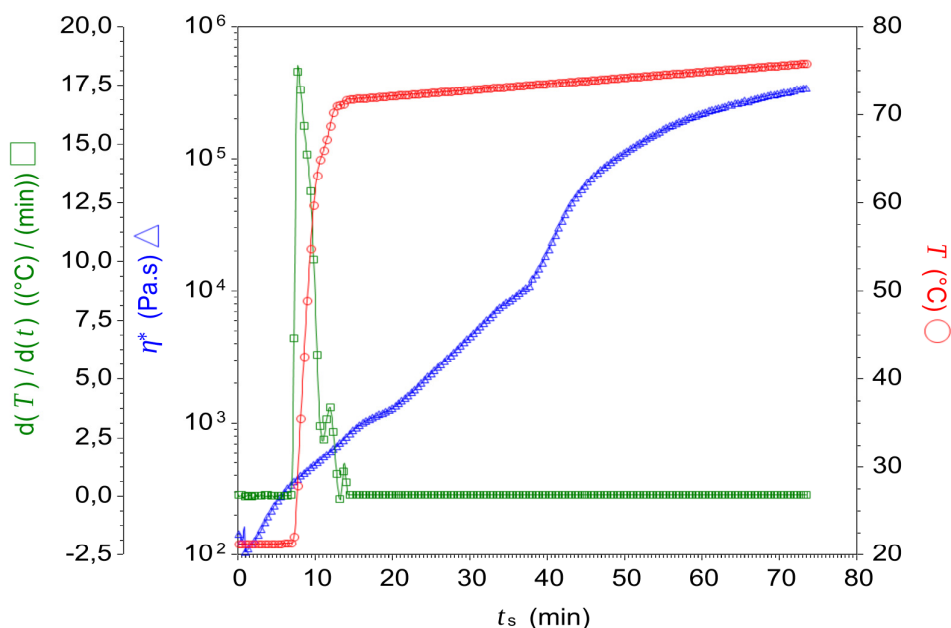


Figura 5.26. Temperatura, velocidad de calentamiento y viscosidad compleja.

Rampas de temperatura altas y bajas velocidades de calentamiento. Los valores de voltaje varían entre 10 y 20 V y las intensidades de corriente entre 0.2 y 1 A.

El control de PID permite un excelente control de las dos velocidades de calentamiento extremas. EL valor de la viscosidad compleja alcanzado es de 5×10^5 . Es decir que el modulo G^* alcanzado es de $3,1 \times 10^6$.

Se ha querido obtener información acerca de hasta que temperatura podía llegar el sistema implementado utilizando la máxima ponencia de la fuente de alimentación. El ensayo se ha realizado por etapas de temperaturas con un primer calentamiento hasta 80°C e isoterma y dos calentamientos posteriores a dos velocidades de $1,5^\circ \text{C/min}$ hasta 135°C y de 5°C/min hasta 215°C .

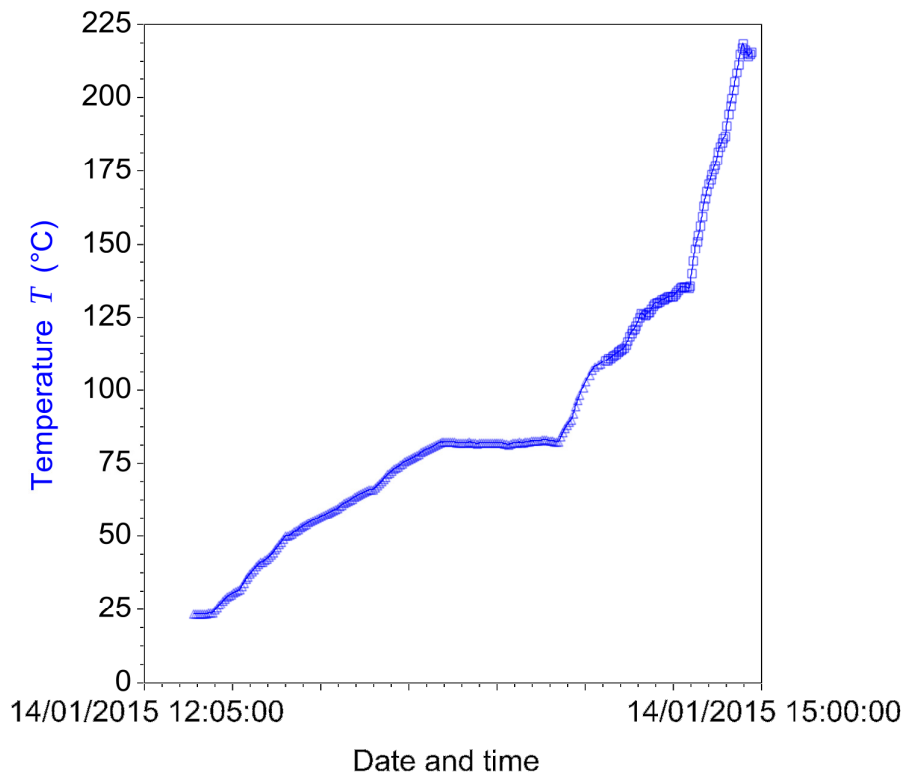


Figura 5.27 Temperatura en función del tiempo.

Como se puede observar en la figura anterior el sistema puede llegar sin problema hasta temperaturas superiores a los 210° C.

La gelificación es uno de los parámetros más importantes de estudio en el curado de termoestables. El criterio más utilizado está relacionado con el punto de corte del módulo elástico y el modulo viscoso. Es decir, en el tiempo o temperatura donde $\tan \delta$ alcanza el valor de 1. Sin embargo, dicho criterio depende de la frecuencia de ensayo. Es decir, dicho punto de corte varía en función de la frecuencia aplicada.

Por lo tanto Utilizaremos el criterio de Chambon-Winter [5,6 y 7] donde el tiempo de gel es independiente de la frecuencia aplicada.

En la Figura 5.28 se muestra un ensayo a 2.5°C/min hasta 45° C, a 1° C/min hasta 46° C y a 2° C/min hasta 90° C. A partir de esta temperatura se mantiene la temperatura constante. Este perfil se ha realizado para comprobar la versatilidad del programa MATLAB y de las constantes de PID utilizadas. Las frecuencias utilizadas han sido 1, 2 and 5 rad/s.

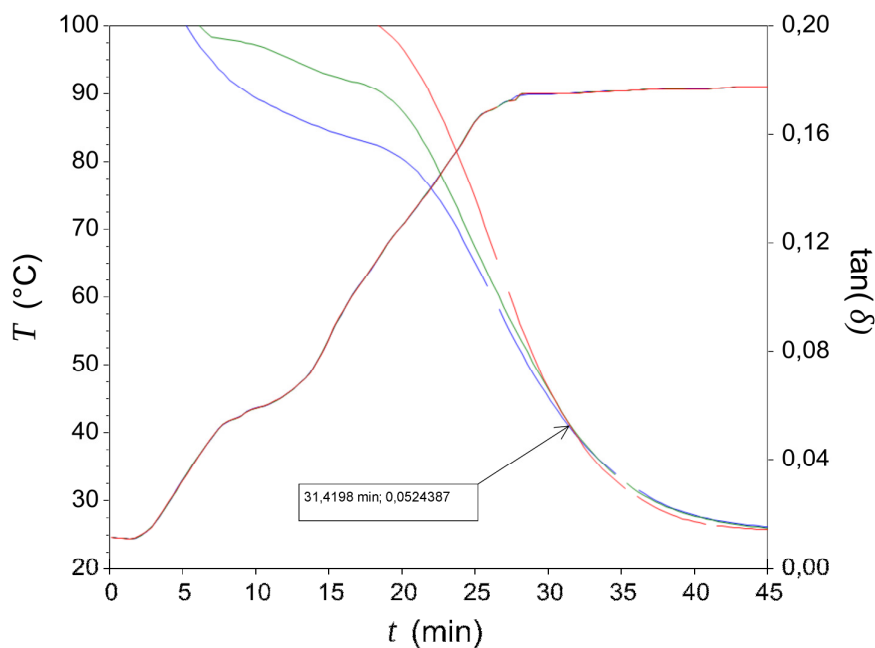


Figure 5.28 Temperatura y Tan delta versus tiempo.

En la Figura 5.28 se muestran los valores de tan delta cuyo punto de corte se produce a los 31,42 min de comenzado el ensayo es decir, 6 min más tarde de alcanzar la temperatura isoterma comandada.

Implementación a escala de laboratorio

En este momento del trabajo, hemos comprobado que el diseño funciona, es decir que podemos controlar la velocidad de calentamiento y que se produce un curado en la muestra debido al efecto Joule, el cual hemos monitorizado mediante la técnica reológica.

La idea ahora es implementar el diseño a escala de laboratorio. Para ello, se ha configurado el siguiente esquema:



Figura 5.29. Diseño experimental en laboratorio del curado isoterma mediante efecto Joule.

Es decir, Se ha utilizado un molde de silicona de 3 mm de espesor en el que se ha dejado una area rectangular libre de 2 cm de anchura por 8 cm de largo. Dicho molde se coloca encima de un vidrio como se observa en la siguiente fotografía:

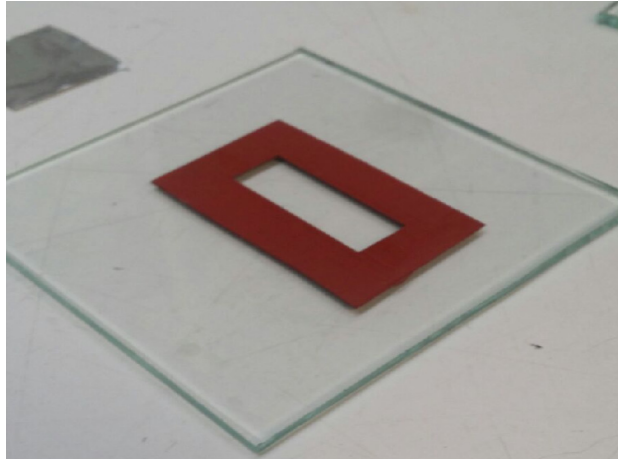


Figura 5.30. vidrio y molde de silicona

Se rellena el hueco del molde con el material epoxidico BEPOX1166 con el 3 % de MWCNTs y se coloca encima papel de aluminio. Encima del papel de aluminio se coloca otro vidrio.. En un extremo del papel de aluminio se encuentra uno de los bornes que provienen de la fuente de alimentación (siguiente fotografía)

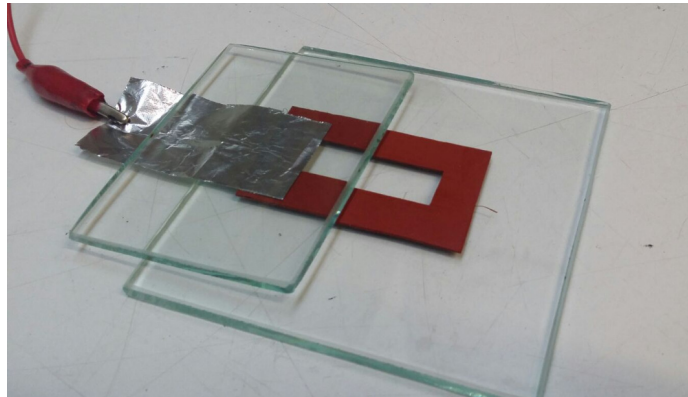


Figura 5.31. vidrio y molde de silicona con aluminio conductor

El papel de aluminio distribuye uniformemente la corriente eléctrica en la muestra. Para asegurar un buen contacto, se coloca un peso encima del vidrio superior (siguiente fotografía):

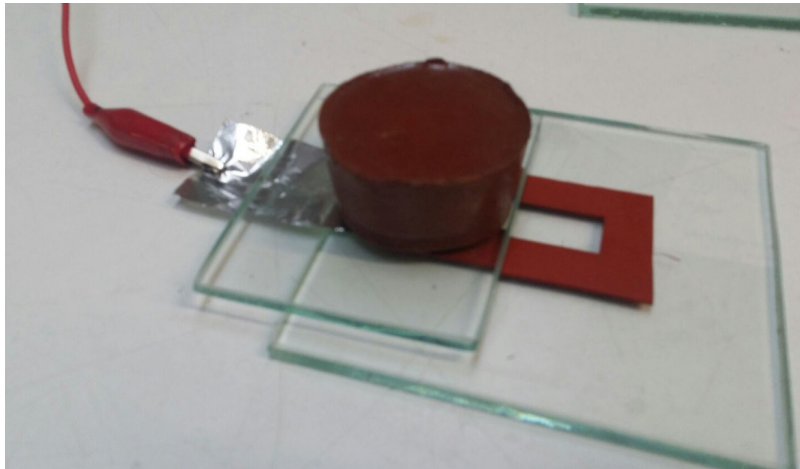


Figura 5.32. vidrio y molde de silicona y aluminio conductor con peso cilíndrico para asegurar buen contacto

Y este procedimiento se realiza en ambos extremos de la muestra como se puede apreciar en la Figura 5.29

Ahora bien, ¿es suficiente la temperatura alcanzada mediante esta técnica para producir un curado adecuado?. Obviamente, eso depende del perfil térmico de curado al que hayamos sometido a nuestro material.

El estudio realizado es el siguiente, se han programado diferentes temperaturas de curado isotermas en el diseño experimental de la figura anterior, 55° C, 60° C, 65° C y 70° C. Después de dejar reaccionar la muestra durante 160 min., se han realizado los barrios de temperatura posteriores correspondientes para cada isoterma.

Los resultados se muestran a continuación. La velocidad de calentamiento es de 10° C/min y el rango de temperaturas va desde 10° C hasta 300° C.

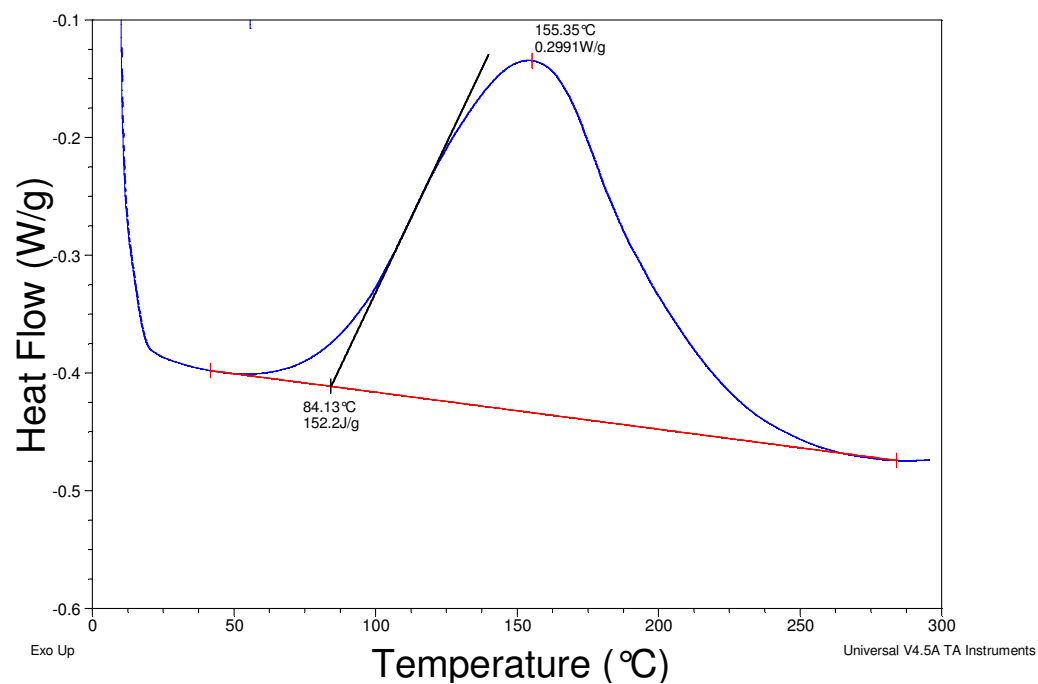


Figura 5.33. Flujo de calor en función de la temperatura. Después de curado isoterma mediante efecto Joule a 55° C

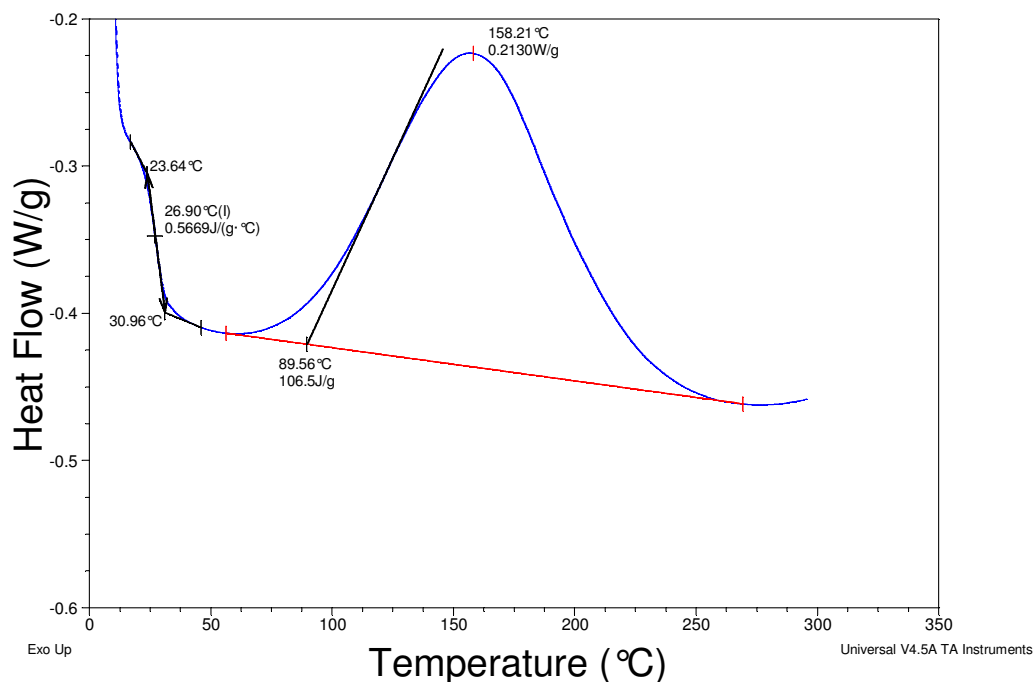


Figura 5.34. Flujo de calor en función de la temperatura. Después de curado isoterma mediante efecto Joule a 60° C.

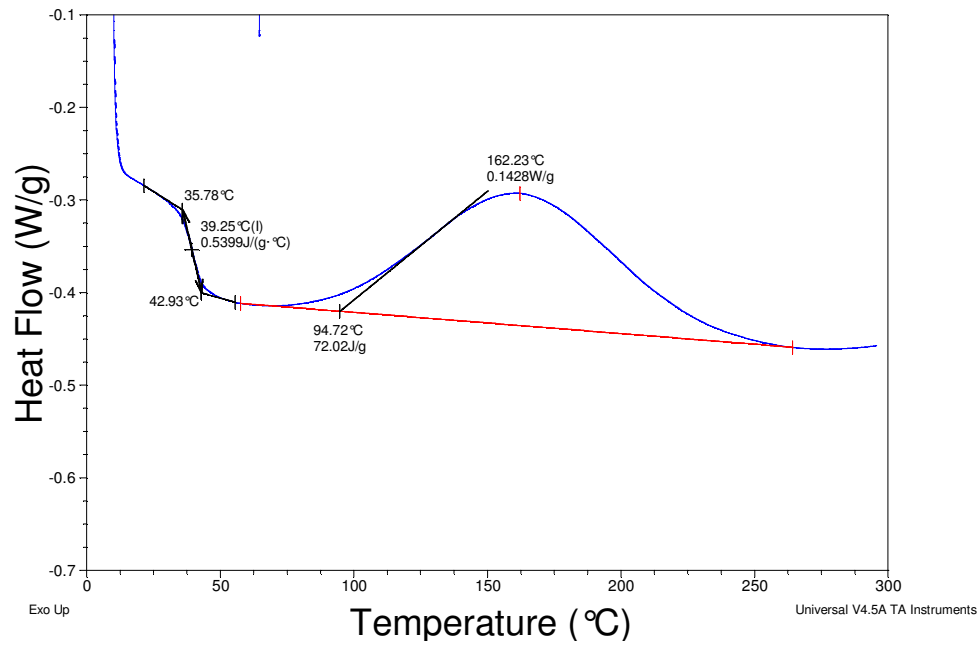


Figura 5.35. Flujo de calor en función de la temperatura. Después de curado isoterma mediante efecto Joule a 65° C.

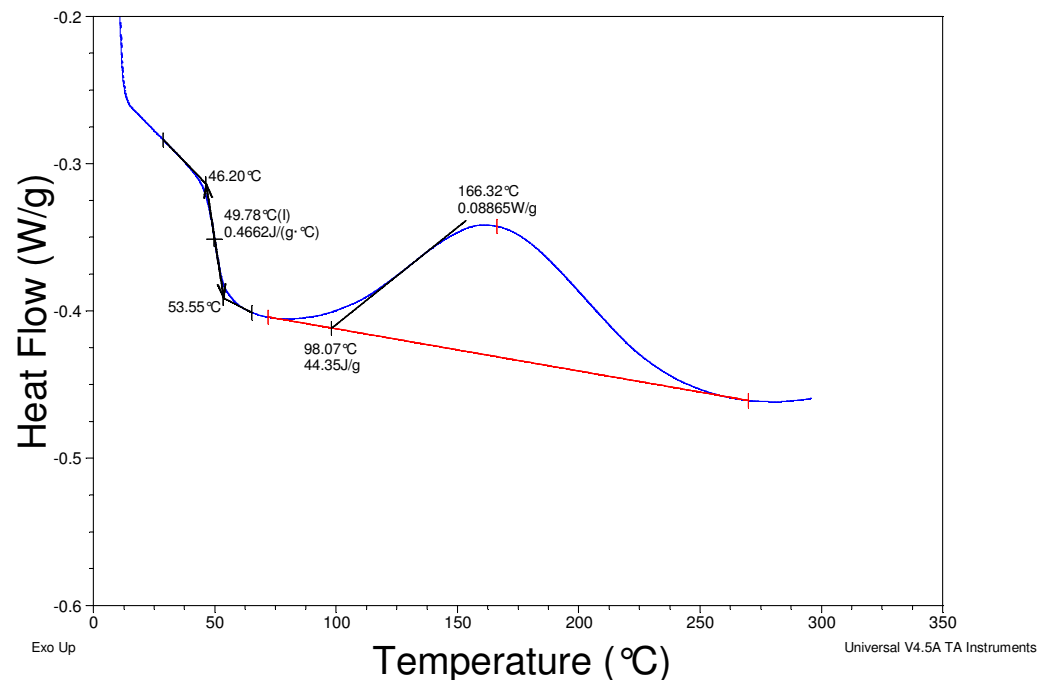


Figura 5.36 Flujo de calor en función de la temperatura. Después de curado isoterma mediante efecto Joule a 70° C

Presentamos ahora en una misma gráfica, los ensayos de las figuras 5.33 a 5.36

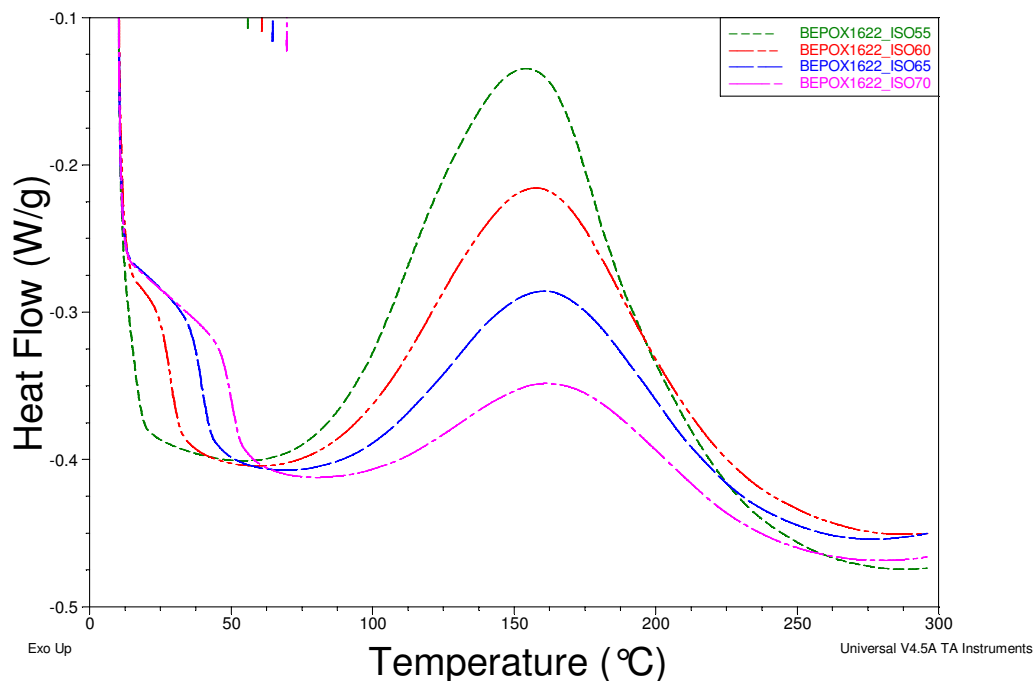


Figura 5.37 Flujo de calor en función de la temperatura. Después de curado isoterma mediante efecto Joule a 55° C, 60° C, 65° C y 70° C.

Como era de esperar, cuanto mayor es la temperatura de curado isoterma, mayor es la transición vítrea en el subsiguiente ensayo de calentamiento y menor es el curado residual. En la siguiente tabla se muestra la T_g , el curado residual, y la conversión alcanzada en el isoterma (teniendo en cuenta un calor total de 320,2 J/g obtenido del curado en rampa del capítulo 4).

Temperatura isoterma (° C)	T_g (° C)	Entalpia curado residual	Conversión en el isoterma
55		152,2	52,4
60	26,9	106,5	66,7

65	39,2	72,02	77,5
70	49,8	44,35	86,1

Hemos elegido estas temperaturas porque consideramos que pueden ser óptimas desde un punto de vista industrial y de aplicación en reparación de grieta o rotura.

En el caso de una aplicación por ejemplo de una pieza estructural en la que se necesite mayor conversión, podríamos trabajar a más alta temperatura. Realizamos entonces un ensayo en el DSC en el que mantenemos un tiempo isoterma la muestra BEPOX + 3 % MWCNTs y a continuación realizamos un ensayo desde 10° C hasta 250° C a 10° C/min. De esta forma obtenemos el calor de reacción durante el isoterma, el tiempo en el que el material ya no produce más calor, y la Tg y el curado residual del material sometido a ese ciclo de temperatura isoterma. En primer lugar mostramos en la siguiente grafica el flujo de calor durante el isoterma.

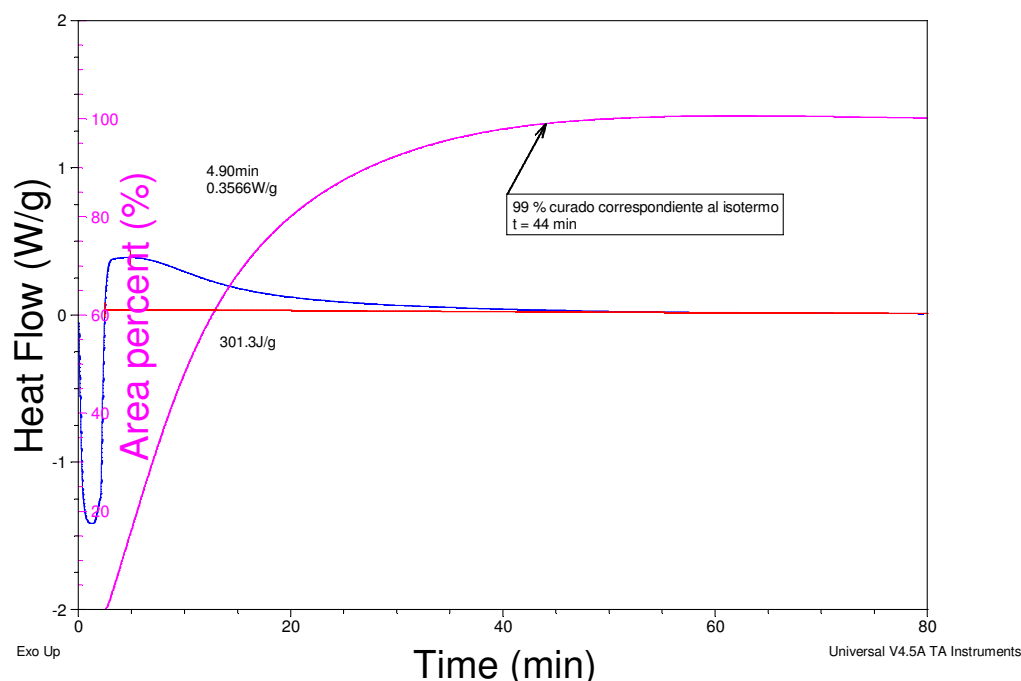


Figura 5.38. Flujo de calor en función del tiempo y conversión normalizada por el calor del isoterma. A la Temperatura de 100° C.

Se observa en la figura 5.38 cómo la máxima velocidad de reacción ocurre a los 4.9 minutos. La entalpía del curado isoterma es de 301,3 J/g. No hay que olvidar que en el tiempo en el que cargamos la muestra en el DSC y esta alcanza la temperatura de 100° C se produce un curado que no podemos contabilizar en el pico de curado.

A través del método de las integrales parciales, podemos, considerando a efectos prácticos, el calor del isoterma como calor total de curado, representar la conversión en función del tiempo. De esta forma, es posible calcular el tiempo necesario para alcanzar el 99 % de conversión (referida como comentamos al calor producido durante el isoterma) que es de 45 min. Más allá de ese tiempo, no es necesario mantener la temperatura de 100° C.

Presentamos a continuación la rampa de calentamiento post-isoterma:

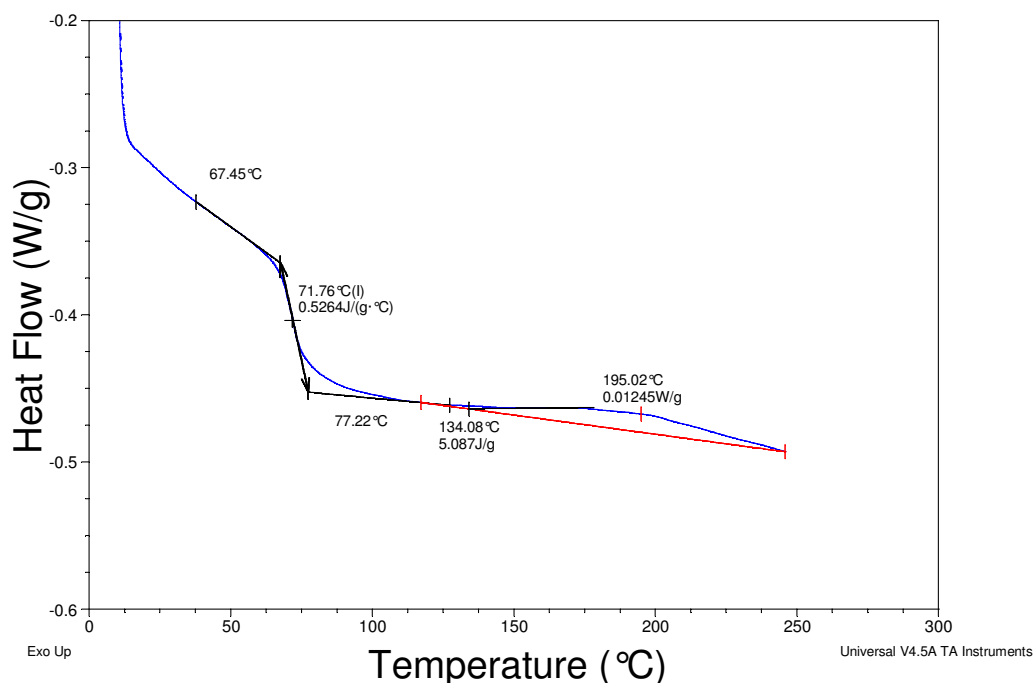


Figura 5.39. Flujo de calor en función de la temperatura. Después de curado isoterma a 100° C.

La transición vítrea es de 77° C y el calor residual de 5 J/g. El calor generado durante el isoterma (301,3 J/g) sumado al calor residual (5 J/g) debería ser igual al curado obtenido durante la rampa de calentamiento mostrada en el capítulo 4 (320,2 J/g). Sin embargo existe una diferencia de unos 13,9 J/g debido a lo comentado

acerca de la pérdida de calor durante el tiempo en el que el equipo y la muestra llegan a la temperatura de 100° C.

Es decir, la conversión alcanzada durante el curado isoterma a 100° C en un tiempo de 80 min es de 98,4 %. Si el paso isoterma hubiese durado únicamente 45 minutos la conversión sería del 97,4 %.

5.2 Bibliografía

- [1] Borchardt, H.J.; Daniels, F.J., Am. Chem. Soc. 1956, 79, 41)
- [2] Swarin, S.J.; Wims, A.M., Anal. Calorim., 1976, 4, 155).
- [3] M. Rios-Fachal, C. Gracia-Fernández, J. López-Beceiro, S. Gómez-Barreiro, J. Tarrío-Saavedra, A. Ponton & R. Artiaga; J. Therm. Anal. Calorimetry 113: 481-487 (2013)
- [4] C. Gracia-Fernández, S. Gómez-Barreiro, J. López-Beceiro, S. Naya, R. Artiaga; J. Therm. Anal Calorim; 1, 114 (2013).
- [5] F. Chambon, Z.S. Petrovic, W.J. MacKnight, H.H. Winter; Macromolecules; 19, 2146-2149 (1986).
- [6] F. Chambon, H.H. Winter; J. Rheol.; 31, 638-697, (1987).
- [7] F. Chambon, H.H. Winter; Polym. Bull; 13, 499-503; (1985)

Capítulo 6

Capítulo 6. Conclusiones

1. Se ha conseguido implementar un sistema de curado por efecto Joule en un reómetro, obteniéndose perfectamente las medidas reológicas al tiempo que se realiza el curado.
2. Se adaptaron formulaciones epoxi para que permitiesen su curado por efecto Joule. El aumento necesario de la conductividad se ha conseguido añadiendo MWCNTs a una concentración del 3 % la cual está por encima de la concentración de percolación. El aumento de conductividad mediante dicha adición es del orden de 4 décadas. Este aumento de conductividad provoca que los voltajes e intensidades empleados no sean mayores de 20 V y 1 A lo cual significa que la resistencia es menor de 20 ohmios.
3. Los resultados de grado de curado alcanzado obtenidos mediante la técnica de DSC sugieren que los CNTs afectan a la velocidad de conversión y a la entalpía de curado, aunque eso cae fuera del alcance de este trabajo.
4. El estudio mediante termogravimetría nos ha permitido obtener información acerca de la influencia de la presencia de MWCNTs en la temperatura de degradación llegando a la conclusión de que, dicha presencia disminuye la temperatura de degradación. Sin embargo, el material es estable a temperaturas inferiores a 200° C siendo dicha temperatura más que suficiente para la mayoría de las aplicaciones industriales.
5. Los valores de viscosidad compleja alcanzados en algunos ensayos superan los 10⁶ pascals.
6. Los resultados de reología permitieron elegir las condiciones óptimas para realizar el curado por efecto Joule a escala de laboratorio.
7. La observación mediante cámara de infrarrojos permitió elegir un punto de referencia en la zona más fría de las muestras. Sin embargo se abre la posibilidad de cara al futuro de monitorizar varios puntos simultáneamente y utilizarlos para programar un calentamiento ponderado en toda la superficie “visible” de la pieza.

8. Aunque la resistividad es un parámetro que varía durante el curado, el control PID utilizado es válido, tanto implementado en el reómetro como a escala de laboratorio, para conseguir un control adecuado de las temperaturas y velocidades de calentamiento requeridas.

